



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

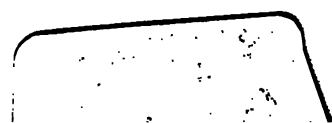
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>















**NOUVELLE ÉCOLE**  
**ÉLECTRO-CHIMIQUE**



# NOUVELLE ÉCOLE ÉLECTRO-CHIMIQUE

OU

## CHIMIE

DES CORPS PONDÉRABLES ET IMPONDÉRABLES

DÉCOUVERTE DES VÉRITABLES CORPS SIMPLES

ET D'UNE THÉORIE CHIMIQUE GÉNÉRALE A L'AIDE DE LAQUELLE LES ACTIONS  
CHIMIQUES ET ÉLECTRO-CHIMIQUES SONT DÉVOILÉES.

LA SCIENCE AGRANDIE ET SIMPLIFIÉE

PAR

**ÉMILE MARTIN, DE VERVINS**

Pharmacien, membre de la Société académique de Saint-Quentin

Lauréat de l'Académie des Sciences (prix Montyon),

deux fois lauréat de la Société d'encouragement

vol. I.

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

**LACROIX ET BAUDRY**

RÉUNION DES ANCIENNES MAISON L. MATHIAS ET DU COMPTOIR DES IMPRIMEURS

15, QUAI MALAQUAIS

—  
1858

143. a. 31.



1. 1. 1.

1. 1. 1.

# PRÉFACE

---

La chimie, telle que l'enseignent les hommes les plus éminents de notre époque, manque évidemment, comme science, d'une base essentielle, elle n'a pas de théorie générale; celle que l'illustre Lavoisier nous a léguée n'était pas complète et ne pouvait pas l'être dès sa naissance, ses successeurs devaient l'étendre et la perfectionner, ils ne l'ont pas fait, et maintenant elle est remise en doute.

Plusieurs des plus célèbres professeurs de l'époque déclaraient dernièrement, dans un rapport académique, que la théorie de Lavoisier sur la constitution des acides, des bases et des sels, et la nomenclature qu'elle a engendrée, ne pouvaient plus se soutenir sérieusement au sein des corps savants. Ordinairement une théorie n'est détruite que par une autre plus simple, plus claire, plus évidente; ici, une théorie sur les métamorphoses des composés organiques, un simple point de vue, a renversé toutes les convictions. Pourquoi? Parce qu'il n'y avait pas conviction. La preuve, c'est que dans les traités de chimie on fait maintenant abstraction de toute théorie générale; on en-



seigne la pratique de l'art avec ordre et méthode, rien de plus.

Il y a quinze ans, la doctrine électro-chimique de Davy et Berzélius, développée dans les œuvres du célèbre professeur suédois, était encore enseignée; il n'en reste maintenant que des traces dans les cours publics, les physiiciens seuls sont restés ses partisans; dans les traités modernes, on ne fait même plus mention du phénomène de la combustion, d'électricité, de chaleur, de lumière; comme si la combustion, la chaleur, la lumière et l'électricité n'étaient pas toujours produites par les actions chimiques. On peut démontrer, il est vrai, que la théorie de Lavoisier n'explique qu'une partie du phénomène de la combustion, et que la doctrine électro-chimique n'est pas plus satisfaisante dans ses applications; mais de ce que l'on explique mal ce phénomène chimique par excellence, s'ensuit-il qu'on doive le retrancher du domaine de la science? C'est une manière trop commode de tourner les difficultés.

On proclame la chimie une science parvenue à son plus haut degré de perfection; c'est, selon nous, une erreur; sans doute elle a fait des progrès considérables, mais elle en eût fait bien d'autres si les propriétés des corps simples pondérables et impondérables eussent été appréciées à leur juste valeur; en ne cherchant partout que des rapports de poids, on n'a vu qu'un côté de la question; c'est dans l'ensemble qu'il faut voir et apprécier les phénomènes chimiques, car la nature entière est son domaine, et ces transformations de la matière qui frappent nos yeux de toutes parts, et servent à notre puissance ou à notre bien-être, ne peuvent être négligées par elle. On objecte que

les phénomènes dans lesquels figurent les corps impondérables sont légués à l'électro-chimie; mais l'électro-chimie dans sa réalité, nous le prouverons, comprend la généralité des actions chimiques, et n'est, à proprement parler, que la chimie générale, ou, si on l'aime mieux, la chimie des corps pondérables et impondérables.

C'est cette chimie générale, dont nous croyons avoir découvert les véritables bases, que nous voulons produire dans ses principes et dans ses applications. Nous espérons montrer qu'une bonne théorie conduit à l'explication des phénomènes chimiques et électro-chimiques, à des clartés nouvelles, à des simplifications essentielles, aussi bien dans la chimie minérale que dans la chimie organique.

Ce n'est pas d'aujourd'hui que cette œuvre nous occupe; depuis dix ans nous la préparons; quelques mémoires publiés ou simplement soumis à l'Académie des sciences attestent que depuis longtemps nous sommes sur la voie de cette réforme essentielle des théories chimiques. Maintenant donc que la théorie même de Lavoisier est menacée, nous avons cru le moment opportun pour sa publication. Le temps d'ailleurs et l'étude nous ont confirmé dans la pensée que notre découverte principale, la connaissance des véritables corps simples pondérables et impondérables, d'où découle la théorie chimique générale, était une vérité incontestable qu'il fallait nécessairement démontrer. Nous le ferons donc, quelle que soit la faiblesse des moyens dont nous pouvons disposer pour accomplir une si grande œuvre.

L'histoire de la science démontrant que les chimistes, ayant longtemps étudié, écrit et professé, n'acceptent jamais les réformes, même sages, qui leur sont propo-

sées, sans une longue résistance, nous avons écrit notre ouvrage sous forme de traité élémentaire; nous en appelons donc aux jeunes intelligences pour le juger, qu'elles comparent et choisissent entre la nouvelle école et l'ancienne.

Cependant, comme il faut motiver et discuter les réformes que nous proposons, nous faisons précéder l'ouvrage d'une introduction renfermant trois mémoires qui contiennent nos principaux arguments.

Le premier mémoire a pour objet la recherche des véritables corps simples et de leurs propriétés chimiques, la théorie chimique générale et la théorie de la pile;

Le second, la discussion des différentes théories en présence des phénomènes chimiques;

Le troisième, une étude de physique moléculaire sur les proportions chimiques, démontrant que les atomes des métaux comparés à l'oxygène, pour les capacités, les chaleurs spécifiques et les volumes solides, sont pris actuellement une fois trop forts, et que les proportions multiples sont expliquées par la découverte d'une nouvelle loi, dite des volumes solides.

Paris, 5 novembre 1853.

---

# NOUVELLE ÉCOLE ÉLECTRO-CHIMIQUE

---

## INTRODUCTION

---

### PREMIER MÉMOIRE

RECHERCHE DES VÉRITABLES CORPS SIMPLES PONDÉRABLES ET IMPONDÉRABLES  
ET DE LEURS PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

---

Propriétés chimiques des deux électricités.

Les deux électricités ont été considérées jusqu'ici par les physiciens, non comme des corps réels, mais comme des forces ou puissances n'ayant rien de commun avec la matière. Nous venons essayer de démontrer que, malgré leur impondérabilité, les électricités, résineuse ou négative, vitrée ou positive, possèdent des affinités chimiques puissantes, s'unissent chimiquement entre elles et aux corps simples pondérables, avec saturation, proportion définie et changement d'état.

Cette découverte, je travaille depuis dix ans à la compléter, y parviendrai-je aujourd'hui? Je n'ose l'espérer. Cependant, comme toute grande vérité doit finir par triompher des erreurs qui lui sont opposées, je dois, après de longues études, faire un nouvel effort et présenter aux physiciens et aux chimistes les preuves de ces propriétés des deux électricités, qui n'ont été ni reconnues, ni même soupçonnées avant mes recherches, dont une première partie a été publiée en 1842.

S'agit-il d'une opinion théorique qu'on peut prendre ou laisser sans que la science y perde rien, d'une théorie équivalente pour la

portée aux théories admises ? Nullement ; car, par la reconnaissance de la véritable nature des deux électricités et des corps simples réels, la théorie chimique s'éclaire, et cette science étend son domaine ; le phénomène de la combustion, cette union chimique universelle si brillante et si peu comprise, est expliquée de la manière la plus complète ; l'électro-chimie, qui n'est jusqu'ici que l'observation de phénomènes obscurs, se pose sur des principes certains, et devient une véritable science ; les sources des électricités sont reconnues, la théorie de la pile est rectifiée, et nul doute alors qu'il n'en résulte un nouvel élan dans les études des phénomènes naturels et dans les applications qu'on peut faire de ces corps impondérables dans les arts.

Pour démontrer les propriétés chimiques des deux électricités, nous aurons besoin de les mettre en présence des éléments pondérables auxquels ils peuvent se combiner, en employant les expériences d'électro-chimie les plus simples ; mais avant d'aborder ces expériences dans leurs détails, nous avons besoin de nous arrêter un instant à l'action des deux électricités de la pile sur les corps pondérables en général, et d'en tirer la classification des corps simples en deux genres, suivant leurs affinités.

Classification des corps simples en deux séries d'après les affinités qu'ils manifestent sous l'action des deux courants de la pile. Connaissance des véritables corps simples.

Depuis l'invention de la pile voltaïque, de nombreuses expériences ont été faites pour constater l'action des deux courants sur les corps composés, et le résultat le plus ordinaire a été la décomposition des sels ou composés binaires, l'acide se rendant au pôle positif, et l'oxyde au pôle négatif.

Avec des courants plus puissants les acides et les oxydes ont été décomposés en leurs éléments, et l'on a vu l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode et l'azote se rendre au pôle positif, tandis que l'hydrogène, le bore, le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium, le carbone, le silicium et tous les métaux, se rendaient au pôle négatif.

Cette séparation de tous les corps en deux séries distinctes, en

présence des deux pôles de la pile, nous a paru avoir une double signification. La première est relative aux deux électricités : dans l'attraction des acides pour le pôle positif, nous trouvons l'indication que si l'électricité positive est un corps, et non pas une force isolée, ce corps doit être basique, tandis que l'électricité négative, qui attire les oxydes basiques, doit être oxygène par sa nature, c'est-à-dire avoir les propriétés chimiques, ou l'affinité de l'oxygène, du chlore, etc.

La seconde signification concerne tous les corps simples pondérables, qui se trouvent naturellement divisés en deux catégories distinctes : l'oxygène, le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'azote; formant la série des corps simples ayant la même affinité que les acides, puisqu'ils se rendent comme eux au pôle positif, et que nous nommons corps oxiques. L'hydrogène et tous les autres corps qui se rendent au pôle négatif, comme les oxydes basiques, formant par opposition la série des corps basiques.

De plus, les propriétés décomposantes et attractives des deux électricités étant constantes, nous en concluons encore que si l'on peut appeler affinités oxiques et affinités basiques la tendance à l'union de ces deux corps, ces affinités leur sont propres et non accidentelles et variables. Il en est de même, selon nous, des propriétés des corps pondérables *véritablement simples*, puisque ces corps manifestent toujours les mêmes propriétés chimiques au moment où ils sont mis en liberté.

Par corps véritablement simples, nous n'entendons pas ces gaz et ces métaux qu'on désigne comme tels à l'état de liberté. Nous verrons que, sous l'action du double courant de la pile, les éléments des composés se séparent les uns des autres pour aller à la source de l'une ou l'autre électricité former une autre union, et par corps véritablement simples nous entendons l'élément naissant et libre encore. Par exemple, dans la décomposition de l'eau, l'oxygène avant sa combinaison au fluide positif vers lequel il est attiré pour former le gaz oxygène, composé neutre; l'hydrogène avant sa combinaison au fluide négatif qui le transforme en gaz hydrogène, et dans toutes les autres décompositions, les corps oxiques et basiques avant leur union à l'une ou l'autre électricité qui les transforme en corps comburants et en corps combustibles.

Quand nous aurons démontré que les corps appelés simples jusqu'ici sont de véritables composés, on s'expliquera pourquoi les chimistes, depuis quarante ans, attribuent aux corps simples des affinités variables. En réalité, ils n'ont pas étudié les corps simples, mais des composés chimiquement formés par l'union d'un élément pondérable à un élément impondérable, et ces composés mixtes les ont trompés en leur offrant ce qu'ils ont appelé des affinités latentes ou variables.

Si donc nous démontrons en effet que les deux fluides électriques sont des corps simples ayant des affinités puissantes de l'un ou l'autre genre, et qu'ils s'unissent chimiquement aux corps d'affinités différentes, nous aurons aussi classé ces corps impondérables en tête des deux séries, le fluide négatif prenant place près de l'oxygène dans les corps oxiques, et le fluide positif près de l'hydrogène parmi les éléments basiques.

Pour faciliter notre classification et les explications que nous aurons à donner sur les actions chimiques de ces deux corps, nous croyons devoir leur donner des noms propres.

L'électricité dite résineuse ou négative étant celle qui a été découverte par les anciens, par le frictionnement des morceaux d'ambre, que les Grecs nommaient électrum, d'où son nom, nous semble pouvoir être appelée Électrile, et nous proposons de donner à l'électricité positive ou vitrée, qui semble plus subtile encore que la première et dont on reconnaît de plus en plus la présence à mesure qu'on s'éloigne de la terre pour s'élever dans l'espace, le nom d'Éthérile. Ce sont deux noms masculins, parce que tous les corps simples ont été faits de ce genre jusqu'ici.

Quant aux symboles qui doivent les désigner dans les formules, nous proposons de prendre les premières lettres de leur nom comme on le fait pour les autres corps simples, c'est-à-dire El pour désigner l'électrile, et Et pour l'éthérile. Les signes  $+$  et  $-$  qui servent jusqu'ici à désigner les électricités positive et négative, ne peuvent entrer dans les formules où le signe  $+$  est employé dans sa signification naturelle.

Maintenant, si nous réunissons les corps simples impondérables, dont nous nous emparons comme chimistes en leur donnant des noms propres, et les corps simples pondérables, en les divisant les

uns et les autres en deux séries, suivant la manifestation de leurs affinités en présence des deux électricités, nous obtenons le tableau suivant :

#### GENRE OXIQUE

Ou corps simples ayant l'affinité des acides et de l'oxygène.

- 1° Électrile, ou électricité négative, symbole El ;
- 2° Oxygène ;
- 3° Fluor ;
- 4° Chlore ;
- 5° Brome ;
- 6° Iode ;
- 7° Azote.

#### GENRE BASIQUE

Ou corps simples ayant l'affinité des alcalis et des oxydes basiques.

- 1° Éthérile ou électricité positive, symbole Et ;
- 2° Hydrogène ;
- 3° Carbone ;
- 4° Bore ;
- 5° Phosphore ;
- 6° Arsenic ;
- 7° Soufre ;
- 8° Sélénium ;
- 9° Silicium ;

Et tous les métaux dont les noms suivent :

Potassium, sodium, lithium, baryum, strontium, calcium, magnésium, aluminium, glucinium, zirconium, thorium, ittrium, erbium, terbium, cerium, lanthane, didyme, manganèse, fer, chrome, cobalt, nickel, zinc, cadmium, étain, titane, tantale ou colombium, niobium, pélopium, ilménium, plomb, bismuth, antimoine, uranium, tungstène, molybdène, vanadium, cuivre, mercure, argent, or, platine, osmium, iridium, palladium, rhodium, ruthenium.

Total des corps basiques connus, 56, dont 1 impondérable, 8 métalloïdes et 47 métaux.



Le genre oxique renferme 7 corps, dont 4 impondérable; ce qui porte le nombre total des corps élémentaires connus à 63.

Cette division des corps simples, selon leurs affinités naturelles, en deux genres, est selon nous d'une haute importance pour la science, car, en confondant jusqu'ici tous les corps élémentaires dans une série commune, avec une simple graduation insensible du corps le plus électro-négatif au corps le plus électro-positif, le système électro-chimique, au lieu d'éclairer les chimistes et de les guider, comme doit faire toute saine théorie, n'a semé, selon nous, que les ténèbres et les difficultés; les corps simples n'ont pas vingt nuances de propriétés chimiques différentes, elles n'en ont que deux, c'est l'une ou l'autre; les véritables combinaisons chimiques n'ont pas lieu entre un élément quelconque et les 60 autres, elles ne sont possibles qu'entre les 7 corps oxiques et les 56 corps basiques.

Nous pourrions comparer les corps simples classés par le système de Davy, ou de Berzélius, aux pièces d'un échiquier toutes peintes d'une même couleur, comment les joueurs d'échecs reconnaîtraient-ils leurs pièces? comment combineraient-ils leurs coups? La partie électro-chimique qui se joue depuis quarante-huit ans est aussi impossible, selon nous; personne n'y voit et n'y peut voir, personne n'y gagne, tout le monde y perd, et pourtant elle continue.

Il est temps de quitter cette impasse dans laquelle la science est retenue, pour revenir à la voie saine; et la connaissance des corps simples réels, appuyée d'une bonne classification par genres, suivant l'affinité propre, est le premier pas dans cette voie nouvelle qui nous semble pleine d'avenir.

On admet en physique une électricité naturelle formée par la réunion des deux autres, et ce corps, s'il était démontré, pourrait être désigné par la réunion des deux signes des électricités El Et; mais comme jusqu'ici ce corps neutre, tel qu'on le conçoit, reste tout à fait problématique, et que par la réunion des deux électricités, on obtient au contraire constamment du calorique, nous préférons employer la réunion de ces deux symboles dans la lettre C\* qui représentera le calorique dans les formules de démonstration.

Expériences pour la démonstration des propriétés chimiques des deux électricités,  
et de la véritable nature des corps comburants et combustibles.

La décomposition de l'eau par les deux courants de la pile voltaïque est la première expérience d'électro-chimie que nous voulons étudier.

On fait ordinairement cette expérience dans un verre à pied dont le fond a été percé de deux trous, dans lesquels on a mastiqué deux fils de platine, s'élevant dans l'intérieur à quelques centimètres, à peu de distance l'un de l'autre. L'eau qu'on veut décomposer se place dans ce verre ; mais pour faciliter la décomposition, il convient de l'aciduler par quelques centièmes d'acide sulfurique qu'on retrouve intacts après l'opération. Afin de recueillir les gaz qui sont produits par la décomposition de l'eau, on place encore une petite cloche graduée remplie du même liquide au-dessus de chaque fil de platine. Cet appareil a reçu le nom de voltamètre.

Les choses étant ainsi disposées, il suffit de mettre les extrémités extérieures des deux fils de platine en relation avec les deux conducteurs d'une pile en activité, pour voir bientôt apparaître des bulles de gaz sur chacun des fils de platine ; puis les mêmes bulles en grossissant montent dans les cloches en prenant la place du liquide.

Le volume des gaz obtenus dans chaque cloche frappe bientôt l'attention, car celui du pôle négatif est double de l'autre, quelles que soient les quantités obtenues. L'examen de la nature de ces gaz fait aussi reconnaître que celui recueilli au pôle positif est du gaz oxygène pur, et celui du pôle négatif, double en volume, du gaz hydrogène également pur.

Cette décomposition de l'eau par les deux courants de la pile a été découverte en 1800 par Carlisle et Nicholson ; on savait alors composer de l'eau par la combustion de deux volumes de gaz hydrogène avec un volume de gaz oxygène ; mais on n'avait pu encore la décomposer de manière à doser ses éléments, et la découverte de cette curieuse analyse, qui venait confirmer la composition déduite de la synthèse, intéressa vivement les savants de cette époque.

Ces expériences, après cinquante années, sont encore considérées

comme les plus curieuses de la chimie pneumatique ; mais les physiciens en sont restés au même point quant aux explications des phénomènes, et ils y resteront nécessairement tant qu'ils voudront tout contrôler par la balance. La considération du poids qui a été exclusivement adoptée depuis Lavoisier s'oppose à la recherche des actions chimiques dans leur intégralité. La combustion du gaz hydrogène par le gaz oxygène n'est ainsi qu'une simple combinaison amenant une condensation. On a bien remarqué qu'au moment de l'union il éclatait du feu et que les deux corps laissaient échapper les deux électricités lorsqu'il n'y avait pas mélange ; mais l'électricité, bien qu'elle fût considérée comme une source de calorique, ne fut pas soupçonnée d'avoir par elle-même des propriétés chimiques et de sortir d'une union pour en contracter une autre. Il faut reconnaître cependant que tout est chimique dans les actions des corps pondérables et impondérables dont on constate la présence dans le phénomène de la combustion.

Dans la décomposition de l'eau par les deux courants de la pile, les physiciens, ne trouvant aux deux gaz produits que le poids de l'eau décomposée, n'ont également vu qu'une simple séparation des deux gaz qui reprennent leur liberté par l'effet de la secousse produite ou du transport opéré par les deux électricités.

Tel n'est pas, selon nous, le rôle des deux électricités dans la décomposition de l'eau et dans les autres décompositions du même genre ; nous l'avons dit, tout annonce que les deux électricités jouissent d'*affinités chimiques puissantes*. L'éthérile (ou électricité positive) a visiblement l'affinité des bases ; il sature les corps simples oxiques, il est attiré vers eux et les attire également. L'électrile (ou électricité négative) possède l'affinité oxique, celle de l'oxygène et du chlore ; il rougit les couleurs bleues végétales placées sur son passage, il se combine aux corps simples basiques, souvent jusqu'à saturation complète de leurs affinités.

L'hydrogène, l'un des éléments de l'eau, que nous distinguons du gaz hydrogène, possède l'affinité basique ; l'ammoniaque, dans lequel il domine, donne l'idée de ses propriétés ; c'est à lui que cet alcali doit sa causticité brûlante, et cette propriété de l'hydrogène ne disparaît que par la combinaison à un corps oxique jusqu'à saturation.

L'oxygène, le second élément de l'eau, est le corps simple oxique par excellence ; il faut le distinguer du gaz oxygène ; c'est à lui que les oxacides doivent leurs propriétés énergiques, la saveur des acides et leur action corrosive donne l'idée de ses propriétés.

Dans la décomposition de l'eau qui nous occupe, nous trouvons ces quatre corps en présence : dans l'eau, l'oxygène et l'hydrogène sont unis jusqu'à la saturation complète de leurs affinités réciproques ; les deux électricités sont libres et arrivent par le circuit métallique au sein du liquide à mesure que l'action chimique de la pile les produit.

Si le circuit, par la réunion des fils métalliques, était entièrement fermé, l'éthérile et l'électrile, en vertu de leurs affinités puissantes, se combineraient au sein même du liquide en produisant du calorique ; mais les deux fils de platine sont à une petite distance, et les particules d'eau qui les séparent sont soumises à leur influence. Dans ces conditions, l'électrile du pôle négatif en attire l'hydrogène, l'éthérile du pôle positif l'oxygène, et ces deux éléments de l'eau se séparent au moment où leurs affinités réciproques se trouvent surpassées par celles des deux électricités ; ils apparaissent alors aux deux pôles pour y former de nouvelles unions.

Au pôle négatif, l'hydrogène se combine avec l'électrile et forme du gaz hydrogène.

L'oxygène se combine à l'éthérile au pôle positif et forme du gaz oxygène.

Ces deux combinaisons ont lieu avec saturation parfaite des affinités, puisque les gaz qui sont produits se dégagent chacun de leur côté, dans un état de complète neutralité, et de plus avec indifférence pour le pôle où ils sont formés.

Il est clair que l'hydrogène simple n'étant attiré par l'électricité du pôle négatif que pour y former une union nouvelle ne s'y trouve plus retenu quand il est transformé en gaz hydrogène, et qu'il en est de même pour l'oxygène transformé en gaz oxygène au pôle positif.

La séparation nette des deux gaz prouve que c'est bien aux pôles que les combinaisons ont lieu entre les éléments pondérables et impondérables, car si les deux électricités se rendaient à travers le li-

guide jusqu'à la molécule d'eau intermédiaire, les gaz apparaîtraient mélangés, puisqu'ils naîtraient au même point.

Davy, en étudiant les effets de contact entre les corps secs et solides, a trouvé que les acides sont négatifs, les alcalis positifs, et que ces effets cessent quand commence l'action chimique. Il en a conclu la théorie, ou doctrine électro-chimique, dans laquelle on admet que l'oxygène et les acides doivent leurs affinités à l'électricité négative qu'ils contiennent, et que l'hydrogène et les bases sont au contraire chargés naturellement d'électricité positive. C'est d'après cette supposition qu'on explique l'apparition de l'oxygène au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif de la pile.

MM. Becquerel et Pouillet, de leur côté, ont découvert qu'au moment de l'action chimique le gaz oxygène et les acides dégagent de l'électricité positive, l'hydrogène et les bases l'électricité négative ; mais plutôt que de mettre en doute la doctrine électro-chimique qu'ils ont admise d'abord, ils préfèrent dire, comme explication, que l'acide se charge pendant l'action chimique, de l'électricité positive de l'alcali ou de la base, et l'alcali de l'électricité négative de l'acide, supposition tout à fait invraisemblable et gratuite, selon nous.

Or, ces observations, qui sont des contradictions évidentes dans la théorie de Davy, sont dans un accord parfait avec celle de la nouvelle école.

Un acide desséché, avant l'action chimique, peut compléter sa composition, altérée par la dessiccation, en décomposant du calorique pour en absorber l'éthérile et en rejeter l'électrile ; l'alcali se compléter au contraire par l'électrile du calorique qu'il décomposera et rejeter l'éthérile. Nous prouverons que, dans une infinité de cas, la décomposition du calorique a lieu, et qu'alors l'électricité libre qu'on peut recueillir n'indique pas l'état électrique du corps observé. Davy est nécessairement tombé dans cette erreur, malgré son habileté et son génie incontestable.

Quant aux états électriques des acides et des alcalis constatés par M. Becquerel, et à ceux des gaz oxygène et hydrogène en voie d'union observés par M. Pouillet, ils sont bien réels, mais ils s'expliquent d'une manière claire et précise par la théorie nouvelle, en prenant les faits dans toute leur simplicité ; car les corps comburants

contiennent en combinaison l'éthéride, et les corps combustibles l'électride, et quand l'oxygène et l'hydrogène simple s'unissent en abandonnant les éléments impondérables, on peut bien recueillir, dans certaines conditions, l'éthéride du premier et l'électride du second <sup>1</sup>.

Les physiciens admettent aussi généralement que, dans les actions électro-chimiques, les liquides soumis à la décomposition sont nécessairement traversés par les deux courants de la pile marchant l'un vers l'autre et opèrent la séparation des éléments des composés au simple passage, sans rechercher si les effets calorifiques qui sont produits s'accordent avec cette théorie. En effet, depuis la démonstration de Davy, il est bien reconnu que la réunion des deux courants de la pile est une source de calorique et de lumière, qui n'en est qu'une modification, et si la réunion a lieu à travers les liquides, on doit pouvoir constater le calorique qui se produit par la réunion des electricités aux deux pôles.

Pour éclairer ce point, nous avons fait deux expériences fort simples que nous allons rapporter.

#### PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Ayant composé une pile avec deux éléments de Bunsen, réunis par les pôles de noms contraires, et chargée d'acide sulfurique étendu de dix parties d'eau du côté du zinc, et d'acide nitrique avec partie

<sup>1</sup> Nous examinerons dans un second mémoire les phénomènes électriques qui se manifestent dans les décompositions, et nous établirons qu'on a eu tort de dire que, dans la décomposition, les corps séparés émettaient l'une ou l'autre électricité, ceux qui dans l'acte d'union avaient donné le fluide positif donnant le fluide négatif et *vice versa*. La vérité c'est que, dans la séparation des corps combinés, les éléments qui ont émis par l'union l'électricité positive, comme les acides et le gaz oxygène, absorbent le même fluide, et que les alcalis et l'hydrogène absorbent également l'électricité négative qu'ils avaient émise en se combinant. On raisonne juste en disant que dans les décompositions on doit observer des effets contraires à ceux de l'acte d'union, mais le contraire d'émettre un fluide n'est pas en émettre un autre; l'action contraire, après avoir émis, c'est absorber la même électricité pour reprendre le premier état de corps comburant ou combustible.

égale d'eau dans le cylindre en porcelaine dégourdie contenant le charbon, les conducteurs de cette pile furent mis en rapport avec les fils de platine du voltamètre décrit plus haut, il nous fut facile de constater que la décomposition de l'eau avait lieu. Les cloches destinées à recueillir les gaz furent alors enlevées, et les fils de platine furent joints et enlacés de manière à mettre les deux pôles en communication directe à travers l'eau acidulée que contenait le vase.

Cette eau pesait 75 centigrammes et s'élevait de 4 centimètres au-dessus des fils; sa température était de 16° centigrades.

Les communications étant rétablies avec la pile, la température s'éleva en cinq minutes à 19 degrés. Aucune bulle de gaz n'apparut; il n'y avait donc pas décomposition de l'eau. Les fils de platine, en dehors du verre, s'échauffèrent au point de ne pouvoir plus les toucher; les extrémités des fils de cuivre des conducteurs également; tout le calorique produit par la combinaison des deux électricités n'était donc pas porté dans le liquide.

En dix minutes le thermomètre avait atteint 23 degrés. L'expérience s'arrêta là, par suite de la liquéfaction de la cire d'Espagne, qui scellait les fils de platine; mais la production du calorique était suffisamment constatée dans cette condition.

#### DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Le voltamètre étant rempli aux deux tiers d'eau acidulée par 5 p. 100 d'acide sulfurique, des thermomètres furent introduits dans les cloches, les boules reposant sur les hélices des fils de platine. Ces thermomètres se fixèrent à 15 degrés.

La communication étant établie avec la pile, la décomposition de l'eau s'effectua assez vivement; des tourbillons de petites bulles partant de la base des conducteurs de platine apparurent, vinrent frapper les boules des thermomètres et s'élevèrent dans les cloches en donnant deux volumes de gaz hydrogène au pôle négatif pour un de gaz oxygène au pôle positif.

Après dix minutes de décomposition, les thermomètres n'indiquèrent aucune variation sensible de température; après vingt minutes, rien non plus d'appréciable.

Les mêmes expériences, plusieurs fois répétées, donnèrent les mêmes résultats.

Ainsi l'expérience est contraire à l'opinion reçue. Les deux électricités, en se joignant par les fils de platine réunis au milieu d'un vase rempli d'eau, témoignent de leur union par une production abondante de calorique.

Ici, comme toujours, le calorique est le produit ordinaire de la réunion des deux courants électriques.

Dans la seconde expérience, où les mêmes fils de platine séparés amènent dans les mêmes conditions la décomposition de l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène au pôle négatif et de gaz oxygène au pôle positif sans produire de calorique, il est donc raisonnable de croire que les deux électricités ne se réunissent pas, mais se combinent chimiquement aux éléments de l'eau, ainsi que nous l'avons expliqué, l'éthérile à l'oxygène simple pour produire le gaz oxygène, et l'électrile à l'hydrogène simple, pour former le gaz hydrogène.

L'examen que nous ferons de ces deux gaz démontrera qu'en effet on peut en retirer directement les deux sommes d'éthérile et d'électrile absorbées pour leur production, en les évaluant au voltamètre, comme on a pu le faire lors de la décomposition de l'eau dans cet instrument. Nous aurons ainsi à l'appui de notre démonstration la synthèse et l'analyse.

De la séparation nette des gaz produits dans les actions électrochimiques, nous avons déjà conclu que le double effet se produisait au point même où les conducteurs amènent l'électricité, et l'examen attentif des expériences de décomposition dans les liquides colorés par le tournesol, et dans les vases contenant différents sels séparés par des diaphragmes, ne permettent pas d'admettre d'autre décomposition qu'au contact de deux pôles de la pile, l'hydrogène de l'eau et la base du sel s'unissant à l'électrile au pôle négatif, l'oxygène et les acides à l'éthérile au pôle positif.

Mais il reste à expliquer ce que devient l'oxygène de la molécule d'eau, resté libre au pôle négatif, et l'hydrogène d'une autre molécule d'eau, isolé au pôle positif. Cet oxygène et cet hydrogène sont-ils nécessairement transportés aux pôles contraires par un chassé-croisé de ces éléments? Il est certainement plus vraisemblable que ces deux corps simples, attirés suivant leurs affinités propres par les



pôles différents, en même temps que l'un par l'autre, se rencontrent à la partie moyenne du liquide et s'unissent en reformant de l'eau, et que les acides et les alcalis isolés en font autant en reconstituant un sel.

Il n'y aurait, dans ce cas, sur deux atomes d'eau décomposée, qu'un atome de gaz oxygène et un atome de gaz hydrogène de produits, et il en serait de même pour les sels, qui ne fourniraient qu'un atome d'acide au pôle positif et un atome de base au pôle négatif, pour deux atomes de sels décomposés.

L'expérience suivante vient à l'appui de cette théorie :

Un petit vase en porcelaine, formant le carré long, fut divisé en trois cases par deux morceaux de vessie collés au vernis sur les parois du vase. Les deux cases extrêmes furent remplies avec une solution de chlorure de sodium, et la case du milieu avec de l'eau pure, après qu'il eut été constaté que chaque case d'eau salée gardait son liquide.

Les deux conducteurs en platine d'une pile en activité furent alors plongés dans les cases contenant les solutions salines, et la décomposition commença presque aussitôt. Après quelques minutes, le liquide du pôle négatif se couvrait d'une légère écume blanche, et ramenant au bleu le papier de tournesol rougi, annonçait de la soude libre, tandis qu'au pôle positif on voyait seulement apparaître des bulles transparentes se dissolvant aussitôt dans le liquide, qui prenait une légère teinte verdâtre; cette couleur et l'action tout à fait décolorante qu'elle exerçait sur le papier de tournesol annonçaient du chlore en solution.

Après vingt minutes d'action, le liquide de la case du milieu fut essayé par une solution de nitrate d'argent, et donna, quoique fort étendu d'eau, un précipité cailleboté annonçant que l'eau, primitivement pure, était alors chargée d'une notable proportion de chlorure de sodium.

D'où venait ce chlorure de sodium? n'est-il pas évident qu'il devait sa formation à la jonction, dans cette partie moyenne du vase, de l'acide chassé du pôle négatif et de l'alcali renvoyé du pôle positif.

On peut cependant opérer la décomposition électro-chimique des sels sans recomposition à la partie moyenne, mais c'est à la condition de diviser le vase dans lequel on opère en deux cases, au moyen d'une membrane, et de remplir la case du pôle positif avec

la solution saline, l'autre case avec de l'eau pure. Dans ce cas, ainsi que l'ont démontré MM. Davy et Delarive, l'oxyde apparaît au pôle négatif, dans l'eau primitivement pure, et l'acide reste au pôle positif. Le contraire a lieu en plaçant la solution saline au pôle négatif, puisque c'est alors l'acide qui traverse la membrane et se rend au pôle positif.

En comparant maintenant ces deux modes de décomposition, nous trouvons que les produits mis en liberté dans les deux cas doivent être les mêmes pour la même somme des deux électricités. Car, avec le mode ordinaire, ou avec la solution saline aux deux pôles, sur deux atomes de sels décomposés un atome se reconstitue à la partie moyenne, tandis que si l'un des pôles seulement opère la décomposition, un atome seul est décomposé, mais il n'y a pas de reconstitution.

Voulant laisser aux faits que nous exposons toute leur simplicité, nous n'abordons pas ici la discussion des théories de Davy, Berzélius, Delarive, Faraday et des autres physiciens célèbres du siècle; mais nous y reviendrons dans notre second mémoire, qui aura pour objet la comparaison des idées anciennes et nouvelles en présence des faits. Nous discuterons alors la doctrine électro-chimique pour en démontrer l'impuissance.

Union chimique du gaz hydrogène au gaz oxygène, comme démonstration du rôle des deux électricités dans la combustion.

#### THÉORIE CHIMIQUE DE LA COMBUSTION.

Si nous avons bien compris la décomposition de l'eau par les deux courants de la pile, le gaz hydrogène est formé par une combinaison chimique de l'hydrogène simple à l'électrile avec saturation complète des affinités de ces deux corps; tandis que le gaz oxygène que nous avons recueilli au pôle positif de la pile est le produit de l'union de l'oxygène simple à l'éthérile, également avec saturation réciproque de leurs affinités.

Nous représenterons donc le gaz hydrogène par la formule  $H\text{ El}$ , un atome d'hydrogène uni à un atome d'électrile, et le gaz oxygène par  $O\text{ Et}$ , un atome d'oxygène uni à un atome d'éthérile, en rap-

pelant que l'hydrogène et tous les corps basiques unis à l'électrile constituent les corps mixtes combustibles, tandis que l'oxygène et tous les corps oxiques, tels que le chlore, l'iode, etc., constituent les corps comburants en s'unissant à l'éthérile.

Ces explications sont fort essentielles, car c'est justement pour avoir pris les corps combustibles et les corps comburants pour des éléments ou corps simples, que les chimistes sont restés dans le doute depuis quarante ans sur les bases de la théorie chimique. Il est évident que les gaz permanents, les métalloïdes et les métaux à l'état de liberté ne donnent qu'une idée très-imparfaite des propriétés des corps pondérables qu'ils renferment, lorsque, comme l'hydrogène et l'oxygène, ils sont amenés, par leurs combinaisons aux deux principes impondérables, à la neutralité. Leurs affinités sont alors incertaines et variables, et leurs combinaisons incompréhensibles; aussi n'a-t-on pas découvert que les éléments se séparent en deux classes bien distinctes ayant leurs affinités propres et complémentaires l'une de l'autre, et qu'il n'y a de véritable action chimique qu'entre des corps de genres différents.

Tels sont l'oxygène et l'hydrogène, dans lesquels se caractérisent les corps oxiques et les corps basiques; mais l'union de ces éléments à l'état véritablement simple, lorsqu'ils sont mis en rapport direct au moment où ils sont produits, ne présente qu'un phénomène sans éclat, rare et peu remarqué. C'est seulement lorsque ces éléments sont passés, en vertu de leurs affinités, à l'état de corps comburants et de corps combustibles, que leur union donne ce phénomène chimique si remarquable qu'on a nommé la combustion.

Il n'est pas nécessaire d'être physicien ou chimiste pour connaître tout ce que présente de remarquable le phénomène de la combustion; l'huile et le gaz hydrogène qui brûlent dans nos lampes, le bois qui nous réchauffe dans nos foyers, le charbon minéral qui fait mouvoir tant de machines puissantes, sont des exemples de combustion que tout le monde peut apprécier, et dont le savant ne peut écarter l'étude sous aucun prétexte <sup>1</sup>, car c'est un phénomène naturel de premier ordre et qui intéresse l'humanité tout entière.

<sup>1</sup> Depuis quelque temps les chimistes ne mentionnent plus les phénomènes de la combustion dans leurs ouvrages, et les physiciens se bornent à mesurer les

Selon nous, le phénomène de la combustion est une double action chimique dans laquelle les deux électricités, d'abord combinées à des corps pondérables, oxiques et basiques, changent d'union pour former du calorique, en même temps que les éléments pondérables se combinent de leur côté.

Pour exemple d'union avec combustion, nous prendrons celle des gaz hydrogène et oxygène, dont nous venons d'étudier la composition plus haut.

Cette combinaison s'opère ordinairement dans l'eudiomètre de Volta, au moyen de l'étincelle électrique : on introduit dans le tube qui constitue cet instrument deux volumes de gaz hydrogène pour un volume de gaz oxygène, et au moment où l'on fait passer l'étincelle à travers le mélange, la combustion a lieu instantanément. Il y a production d'eau représentant le poids des gaz enflammés et dégagement d'une quantité de chaleur qui, pour un gramme de gaz hydrogène, peut fondre 345 grammes de glace. Après le refroidissement de l'appareil, l'eau se condense en gouttelettes sur les parois du tube, et occupe un espace deux mille fois plus petit que celui des gaz qui lui ont donné naissance.

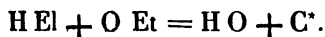
Que s'est-il passé entre les deux gaz sous l'influence de l'étincelle électrique ?

Nous l'avons dit, le gaz hydrogène est représenté par H Et, hydrogène et électrile ; le gaz oxygène par O Et, oxygène et éthérile, et ces deux gaz étant neutres, ne se combinent pas par l'effet du simple mélange ; il faut que la neutralité soit rompue par le passage de l'étincelle électrique ou par un corps en ignition, comme on le voit dans l'expérience du pistolet de Volta.

La neutralité étant rompue par l'étincelle, les deux éléments pondérables, H et O, s'unissent pour former de l'eau en vertu de leurs affinités propres, qui deviennent libres et actives ; au même moment, l'électrile et l'éthérile les abandonnent et se combinent également, en vertu de leurs affinités chimiques complémentaires, et forment du calorique et de la lumière, qui n'en est qu'une modification.

quantités de chaleur dégagées par les combinaisons chimiques, sans parler de la combustion comme phénomène général.

On a donc pour l'équivalence de la combinaison avec combustion de ces deux gaz :



H O, c'est-à-dire un atome d'eau.

C\*, c'est-à-dire un atome de calorique forme par la réunion de Et El

Cette réaction entre les deux gaz est bien simple, comme on le voit, aussi simple que celle qui s'opère dans la décomposition de l'eau par les deux courants de la pile, et les explications de ces deux actions chimiques, se prêtant un mutuel appui, établissent clairement les propriétés chimiques des deux électricités.

L'union de tous les autres corps combustibles aux corps comburants repose sur les mêmes réactions, et, si nous généralisons l'union chimique avec combustion, nous dirons qu'elle a lieu par la double décomposition qui s'opère entre les corps basiques unis à l'électrile et les corps oxiques unis à l'éthérile, et qu'elle a pour résultat d'unir les corps pondérables entre eux d'une part, et les deux éléments impondérables de l'autre, l'union de ces derniers corps produisant du calorique.

Il existe cependant des corps basiques unis à l'électrile qui, par suite de leur grande affinité pour cet élément impondérable, résistent à l'action des comburants, tels sont l'or et le platine; de même que l'azote, corps oxique uni à l'éthérile et constituant le gaz azote, n'agit pas comme corps comburant, sans nul doute, à cause de son affinité puissante pour l'élément basique impondérable. L'instabilité des composés dans lesquels entre ce dernier corps en présence du calorique, s'explique par sa tendance à reprendre sa combinaison avec l'éthérile, l'un des éléments de ce composé impondérable.

#### SUITE DE LA THÉORIE CHIMIQUE.

##### Examen des corps brûlés, des acides et des oxydes.

Dans les exemples de combustion que nous venons de donner, du gaz hydrogène par le gaz oxygène, nous avons constaté que les deux éléments impondérables s'unissaient pour former du calorique,

tandis que l'hydrogène et l'oxygène se combinaient jusqu'à saturation complète de leurs affinités, en donnant de l'eau, corps neutre par excellence ; mais les produits de la combustion n'atteignent pas toujours une double décomposition aussi complète ; il arrive souvent, au contraire, qu'elles ne sont que partielles : alors, au lieu d'un produit neutre et privé de l'une et l'autre électricité, les corps combustibles donnent des oxydes basiques, dans lesquels il reste de l'électrile en combinaison, et les corps comburants des acides unis encore à une forte proportion d'éthérile.

Ces différents degrés dans la combustion des corps sont une conséquence de la loi des proportions multiples, dont nous ferons plus tard une étude particulière dans laquelle nous ferons voir que les atomes des métaux ont été pris une fois trop forts, en les comparant à l'oxygène pris pour cent ; qu'il nous soit donc permis, par anticipation, de désigner par deux atomes la quantité relative des métaux qu'on prend ordinairement pour un atome, et nous ferons comprendre en quelques mots les différents états des corps brûlés.

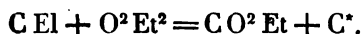
Si nous désignons par  $M^2$  la proportion d'un métal quelconque qu'on prend pour un atome, nous aurons pour le métal, corps combustible, la formule  $M^2 El^2$ , et sa combinaison à un seul atome de gaz oxygène, représenté par  $O Et$ , donnera le protoxyde  $M^2 O El$ , avec dégagement d'un atome de calorique formé par l'union de  $El$  à  $Et$ . Un seul équivalent d'électrile a été remplacé par un atome d'oxygène, et le composé reste basique, c'est-à-dire disposé à former une seconde union, soit avec un nouvel équivalent de gaz oxygène, soit plutôt encore avec un acide.

Si l'union de l'oxyde basique,  $M^2 O El$ , a lieu avec un atome de gaz oxygène  $O Et$ , le composé arrive à la neutralité par cette seconde combustion ; un atome de calorique se dégage et la formule de ce bi-oxyde est  $M^2 O^2$ .<sup>1</sup>

La formation d'un acide a lieu quand un seul atome d'un corps combustible, comme par exemple  $C El$ , un atome de carbone combustible, s'unit à deux atomes de gaz oxygène. C'est l'oxygène

<sup>1</sup> Nous prouverons que dans les composés binaires neutres, et dans les sels neutres, il y a toujours égalité de nombre entre les atomes oxygènes et basiques bien déterminés.

alors qui n'est qu'à demi brûlé, comme on le voit dans l'équivalence suivante :



L'acide carbonique a donc pour formule  $C\,O^2\,Et$ , l'équivalent de calorique étant dégagé. L'acide sulfureux, autre acide simple, a pour formule  $S\,O^2\,Et$ .

On conçoit alors quelle peut être l'union d'un acide à un oxyde basique; c'est encore une combustion, mais la dernière : l'oxyde basique  $M^2\,O\,El$  s'unit à l'acide  $C\,O^2\,Et$ , il en résulte le sel  $M^2\,O$ ,  $C\,O^2$ , et de plus un atome de calorique.

Ainsi le composé binaire neutre et le sel neutre sont des corps entièrement brûlés; le premier a été formé par une seule combustion, le second par deux combustions successives, et tous deux sont sortis de toute combinaison avec les deux éléments impondérables.

Les oxydes basiques, au contraire, sont des composés combustibles, et les acides des composés comburants; les premiers possèdent un atome d'électrile par équivalent, et les seconds un atome d'éthérile.

Cette distinction nous était nécessaire pour aborder la démonstration d'un autre mode de combinaison des corps combustibles aux corps comburants, dans lequel l'union des corps pondérables n'est pas accompagnée d'une production de calorique et de lumière, mais bien de l'émission pure et simple des deux éléments impondérables à l'état de courants.

Cette combustion sans calorique est celle qu'on produit dans toutes les piles, mais nous voulons en dévoiler les conditions qui nous paraissent de nature à faire reconnaître que les deux électricités entrées chimiquement dans les corps comburants et combustibles en sortent toujours chimiquement, c'est-à-dire pour contracter des unions nouvelles dans lesquelles on peut les suivre.

#### THÉORIE DE LA PILE.

Les physiciens ont été longtemps divisés d'opinion sur la théorie de la pile. Volta avait émis l'opinion que le dégagement des deux

électricités, à l'état de courants aux deux pôles de la pile, provenait du simple contact de deux métaux accouplés, tandis que d'autres savants observateurs prétendaient reconnaître que l'action chimique seule était la cause du phénomène ; mais aujourd'hui, et surtout depuis les expériences de M. Delarive, qui a démontré que le simple contact de deux métaux ne donne lieu à aucun effet électrique, presque tous les physiciens sont d'accord sur la nécessité de l'action chimique, et cette presque unanimité nous dispense de prendre la défense de cette dernière opinion, qui n'est plus contestable.

Cependant, il ne suffit pas d'admettre simplement qu'une action chimique a lieu pour que la théorie du phénomène soit établie, il faut montrer encore en quoi elle consiste ; c'est ce que nous allons essayer de faire, comme suite de la démonstration des propriétés chimiques des deux électricités.

Les conditions particulières dans lesquelles se font les unions chimiques qui ont pour but de produire les deux courants d'électricité sont variables comme la nature des corps employés, mais il y a des conditions générales auxquelles on doit toujours satisfaire :

1° Les vases dans lesquels on opère doivent être mauvais conducteurs de l'électricité, ou isolés ;

2° Les corps comburants et combustibles sont les seuls qui puissent participer utilement aux actions chimiques, les premiers engendrant toujours les courants dits positifs, et les seconds les courants dits négatifs ;

3° Un double système de corps bons conducteurs doit plonger dans les dissolutions ou se rattacher aux métaux combustibles, afin d'établir des routes que les électricités séparées puissent suivre vers un point commun.

#### Pile à gaz de Grove.

Il existe une pile imaginée par Grove, avec les gaz hydrogène et gaz oxygène comme éléments, que nous voulons examiner en premier lieu à cause de l'extrême simplicité des actions chimiques que produisent ces deux corps mixtes, dont nous avons étudié plus haut la combustion.

Les gaz sont disposés dans des petites cloches reposant deux à



deux dans des verres contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, l'une des cloches de chaque verre renfermant du gaz hydrogène et l'autre du gaz oxygène. Les cloches contiennent, en outre, des bandes de platine platiné allant du sommet à la base et se reliant pour sortir de l'eau.

La pile se monte en réunissant la bande oxygène du premier verre avec la bande hydrogène du second, et ainsi de suite, de sorte que les deux bandes extrêmes appartiennent à des gaz différents et constituent les deux pôles. M. Growe a établi ainsi des batteries de cinquante couples, sur lesquelles il a observé les phénomènes suivants :

1° La bande de platine sortant du gaz hydrogène constitue le pôle négatif, et celle sortant du gaz oxygène le pôle positif ;

2° Une commotion sensible fut ressentie par cinq personnes se tenant par la main entre les deux pôles ;

3° Un électroscope à feuilles d'or fut fortement affecté ;

4° Une étincelle brillante, visible même au grand jour, se manifesta entre deux pointes de charbon ;

5° L'iodure de potassium, l'acide hydrochlorique et l'eau acidulée par l'acide sulfurique, furent successivement décomposés.

En même temps que les deux courants d'électricité manifestent leurs forces par tous ces signes, les volumes des gaz diminuent dans les cloches, et le gaz hydrogène, justement une fois plus vite que le gaz oxygène.

M. Growe, enfin, a constaté qu'en employant les deux courants de cette pile exclusivement à la décomposition de l'eau, les volumes des gaz recueillis dans les tubes du voltamètre, tant pour l'hydrogène que pour l'oxygène, sont exactement égaux à la somme des volumes de ces gaz qui disparaissent dans les cloches, de sorte que la pile à gaz forme précisément autant d'eau que les deux courants d'électricité en décomposent à leur point de rencontre.

Cette réaction des deux gaz sous l'influence des lames de platine est curieuse à plusieurs points de vue : c'est une véritable combustion avec soustraction des éléments impondérables ; l'équilibre entre les éléments des gaz est rompu, sans doute, par les lames comme il le serait par l'éponge de platine, et tandis que l'éthérile se sépare de l'oxygène au pôle positif, l'électrile du gaz hydrogène suit le con-

ducteur du pôle négatif, et l'oxygène simple s'unit à l'hydrogène simple dans l'eau acidulée.

Nous aurions prédit facilement que les pôles seraient ainsi placés ; car, si les électricités produites par le frottement ou le choc sur certains corps sont variables dans leur nature, cela tient à ce qu'elles sont alors produites par la simple décomposition du calorique (nous prouverons le fait), et que les corps frottants et les corps frottés se les partagent en raison de leurs qualités physiques extérieures : mais les électricités produites par les réactions chimiques proviennent de corps comburants ou combustibles qui n'en contiennent qu'une sorte en combinaison, et qui par conséquent donnent constamment la même électricité. Tous les corps comburants mixtes, comme le gaz oxygène, le chlore, l'iode, ainsi que les acides, qui sont des comburants plus composés, doivent constamment donner un dégagement d'éthéride dans les unions chimiques et constituer le pôle positif, tandis que le gaz hydrogène et les métaux donneront toujours l'électrile et le pôle négatif.

Les deux courants d'électricité, en décomposant la même quantité d'eau que les éléments de la pile en produisent par leur combinaison, établissent la preuve de la proportion définie des éléments des deux gaz, aussi bien des éléments impondérables que des éléments pondérables. La loi de Faraday est d'ailleurs en accord avec le fait que nous citons.

#### Piles de Smée et de Volaston.

Après la pile à gaz, l'une des piles les plus simples dans son action est celle de Smée, dans laquelle deux métaux, dont l'un plus attaquable, plongent dans un bain d'acide sulfurique étendu d'eau. L'élément est formé d'une lame de platine platiné entre deux lames de zinc amalgamé, d'une moindre dimension. Ces lames sont séparées par de petites règles en bois, dont les extrémités reposent sur le vase de verre ou de porcelaine dans lequel plonge l'élément ; de plus, une pince métallique, serrant la partie supérieure des lames de zinc contre les règles de bois, porte le fil conducteur de ce métal, tandis qu'une autre pince, reposant sur la lame de platine, porte le fil du second pôle.

La pile étant disposée et chargée d'acide sulfurique étendu de sept à dix parties d'eau, l'action sur le zinc n'est pas sensible tant que la communication n'est pas établie entre les pôles ; mais aussitôt que le circuit est fermé, l'action chimique a lieu et se manifeste par la production du gaz hydrogène, qui se dégage en abondance sur la lame de platine. En même temps, si les deux courants sont dirigés dans un voltamètre, on peut constater la décomposition de l'eau par la production des gaz oxygène et hydrogène.

On sait d'avance que le zinc, comme métal attaquant, donnera le pôle négatif et le platine par contre le pôle positif ; bientôt, d'ailleurs, la nature des gaz que renferment les cloches en donne la confirmation ; le gaz hydrogène se montre au pôle zinc, le gaz oxygène au pôle platine.

Nous allons rechercher, à l'aide de la connaissance de la constitution réelle des corps comburants et combustibles qui se trouvent en présence, quelles peuvent être les réactions qui produisent ici les deux courants d'électricité.

Quatre corps sont en présence, deux métaux corps basiques combustibles, le platine et le zinc ; l'acide sulfurique, corps comburant, et l'eau, corps neutre. Leurs formules sont pour nous les suivantes :

Platine métal,  $\text{Pt}^2 \text{El}^2$ .

Zinc métal  $\text{Zn}^2 \text{El}^2$ .

Acide sulfurique,  $\text{SO}^3 \text{Et}$  HO ou  $\text{SHO}^4 \text{Et}$ .<sup>1</sup>

Eau, HO.

Les produits de la réaction sont, d'une part, dans l'auge :

du sulfate de zinc,  $\text{SHO}^4 \text{Zn}^2 \text{O}$  ;

du gaz hydrogène, H El ;

de l'éthérile, Et, à l'état de courant ;

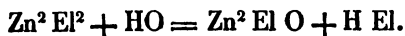
de l'électrile, El, à l'état de courant.

<sup>1</sup> Dans un de nos mémoires, nous démontrerons que l'acide sulfurique n'est pas un acide à base simple  $\text{SO}^3$  plus un atome d'eau nécessaire H O, mais bien un acide à double base SH avec 4 atomes d'oxygène.

Dans les sulfates non calcinés, nous trouvons l'acide entier  $\text{SHO}^4$ . C'est pourquoi nous prenons à l'avance cette formule, qu'on peut du reste considérer comme la formule brute de  $\text{SO}^3 + \text{HO}$ .

Le zinc, l'acide sulfurique et l'eau, ont seuls participé à la réaction, car le platine se trouve au même état, avant et après l'opération.

On sait qu'en présence de l'acide sulfurique étendu, le zinc s'oxyde aux dépens de l'eau, et si nous établissons l'équivalence de cette oxydation, en laissant de côté sa combinaison à l'acide, nous avons :



Le zinc a échangé un atome d'électrile contre un atome d'oxygène pris à l'atome d'eau, et l'hydrogène de l'eau s'est combiné à l'atome d'électrile abandonné par le zinc, pour former le gaz hydrogène qui s'est dégagé.

Il reste donc en présence l'oxyde de zinc et l'acide sulfurique, et jusque-là les deux courants d'électricité n'ont pu être produits; mais aussitôt que l'oxyde est formé, il s'unit à l'acide. Voyons ce que peut produire cette union.

La combinaison de l'acide  $\text{SHO}^4$  Et à l'oxyde  $\text{Zn}^2 \text{El O}$  donne le sulfate neutre  $\text{SHO}^4, \text{Zn}^2 \text{O}$ , qui n'est ni comburant ni combustible; par conséquent, c'est l'éthérile Et de l'acide que recueille la lame de platine, et c'est l'électrile El de l'oxyde qui s'échappe par la lame de zinc.

La transmission de l'électricité négative par le zinc est toute simple: le métal contient cet élément impondérable, et dans la combinaison que forme son oxyde sur la lame, elle en devient le conducteur naturel.

Pour concevoir comment la lame de platine recueille l'électricité positive abandonnée par l'acide au moment où il s'unit à l'oxyde de zinc, il faut connaître comment les acides se comportent quand ils sont mis en contact médiateur avec les alcalis dans la pile à deux liquides, au moyen d'un diaphragme perméable qui leur permet une combinaison lente. Dans cette condition, une lame de platine étant placée au milieu de l'acide, recueille de l'électricité positive, et si la relation est établie, par un circuit métallique, avec une autre lame plongée dans l'alcali, l'éthérile de l'acide et l'électrile de l'alcali s'échappent à l'état de courants.

Il est donc naturel que la lame de platine recueille l'éthérile de

l'acide quand elle est mise en relation par un conducteur avec le pôle zinc déjà chargé d'électrile ; dans ce cas, comme dans la pile à deux liquides, c'est la masse de l'acide qui cède à la lame de platine l'électrile de la portion qui se combine. D'ailleurs, le métal attaqué est basique ainsi que son oxyde, et l'éthérile, corps basique, doit suivre une route inverse à celle de l'acide dont il se sépare, et arriver au métal non attaqué.

M. Pouillet donne des causes toutes différentes à la production des deux courants de la pile (*Traité de physique*, t. 4, p. 784). Il suppose, par une suite de déductions, que des trois actions chimiques, savoir : la décomposition de l'eau, l'oxydation du zinc et la combinaison de l'acide sulfurique à l'oxyde de zinc, une seule peut se faire avec abandon des deux électricités, et c'est à la décomposition de l'eau qu'il attribue cette formation.

Cette théorie de la pile, formulée à l'aide de toutes les connaissances acquises par l'électro-chimie actuelle, est remarquable en ce qu'elle attribue justement au corps brûlé, à l'eau, la production des corps impondérables, qu'il ne contient pas en combinaison.

Il est cependant facile de démontrer, par l'expérience, que c'est à la troisième action, c'est-à-dire à l'union de l'oxyde et de l'acide, qu'est due la production des deux électricités.

Il suffit de construire une pile, dans laquelle la plaque de zinc soit remplacée par une lame de platine recouverte d'oxyde de zinc adhérent, l'autre lame de platine plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique ; car aussitôt que la communication est établie entre les deux lames, par le circuit, les deux courants se manifestent, l'oxyde de zinc donnant le pôle négatif et l'acide le pôle positif.

Dans cette action chimique simple, il n'y a ni eau décomposée ni oxyde de formé. Nous avons donc raison d'attribuer la production des deux courants d'électricité à l'union de l'acide à l'oxyde.

Dans la pile de Vollaſton, les actions chimiques sont aussi d'une grande simplicité. Les deux métaux qui composent l'élément sont le zinc et le cuivre ; on les plonge dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et l'action chimique présente, comme dans la pile de Smée, la décomposition de l'eau avec dégagement de gaz hydrogène, l'oxydation du zinc et la combinaison de cet oxyde à l'acide sulfurique. Cette dernière action étant, selon nous, celle qui produit les

deux courants d'éléments impondérables, parce qu'elle est la seule des trois actions chimiques de la pile qui ait pour cause l'union d'un corps comburant à un corps combustible, toute union qui ne donne pas du calorique dans les conditions ordinaires, n'est pas pour la pile une source d'électricité. La formation de l'oxyde de zinc aux dépens de l'eau, ni la décomposition de l'eau en elle-même ne sont pas dans cette condition, l'oxyde de zinc qui serait produit par l'action du gaz oxygène sur le zinc métal donnerait, il est vrai, du calorique et de l'électricité, mais l'oxygène de l'eau n'est pas combustible comme le gaz oxygène, il oxyde sans combustion.

L'immersion d'un élément zinc et cuivre dans l'eau acidulée semblerait, à en juger par l'action isolée de l'acide sur ces métaux, devoir donner lieu à une double action chimique, mais il n'en est rien : le métal le plus attaquant, le zinc, est seul oxydé, et le cuivre joue le simple rôle de conducteur pour l'éthérile que l'acide abandonne en se combinant à l'oxyde de zinc.

L'expérience a permis depuis longtemps de classer les métaux dans l'ordre de leurs affinités pour l'oxygène, mais c'est seulement par la connaissance de la véritable constitution des métaux libres, qu'on arrive à comprendre ce qui constitue la plus ou moins grande facilité qu'ils présentent pour l'union chimique. En effet, le zinc, métal combustible, a pour formule  $Z n^2 El^2$ , comme le cuivre  $Cu^2 El^2$ , l'or  $Au^2 El^2$ , le platine  $Pt^2 El^2$ , et si le cuivre est moins attaquant que le zinc, c'est qu'il a plus d'affinité pour l'électrile, comme l'or et le platine en ont plus que le cuivre. On voit même que l'affinité de ces derniers métaux pour l'électrile est telle qu'elle les rend tout à fait inoxydables par les actions directes; dans l'oxydation, un atome d'oxygène remplace un atome d'électrile, mais si le métal a plus d'affinité pour l'électrile que pour l'oxygène, l'échange ne peut avoir lieu.

Nous pourrions multiplier les exemples d'actions chimiques donnant naissance aux deux courants d'électricité, qui constituent le merveilleux instrument de Volta; mais notre but étant seulement en ce moment de chercher à poser les bases d'une théorie, nous croyons pouvoir nous arrêter.

La théorie de la pile embrasse trois questions principales; car on doit premièrement se demander d'où viennent les électricités vol-

taïques, quels sont les corps qui doivent être considérés comme ses sources ?

2° Quelles sont les actions chimiques qui produisent les deux électricités de la pile, et dans quelles conditions générales les courants peuvent-ils se produire ?

5° Que deviennent ces courants, soit dans leur réunion directe, soit lorsqu'on les applique aux décompositions électro-chimiques ?

Toutes ces questions ont été posées et résolues dans notre examen ; nous avons dit :

Les corps qui peuvent produire les deux électricités sont, pour l'électrile ou électricité négative, les corps combustibles formés par l'union des corps basiques simples à l'électrile, et leurs composés, tant qu'ils n'ont pas atteint la neutralité, comme les oxydes basiques ; et pour l'éthérile, ou électricité positive, les corps comburants formés par l'union des corps simples oxiques à l'éthérile, et les composés dans lesquels ils prédominent, comme les acides.

Les électricités sont dans ces corps à l'état de combinaison en proportions définies.

Les actions chimiques qui produisent les deux électricités sont celles qui donnent du calorique dans les circonstances ordinaires. Ce sont les différents modes de combustion, avec cette seule différence que les deux électricités, qui se combinent immédiatement dans la combustion ordinaire, sont soustraites à l'union, dans l'auge de la pile, par les conducteurs disposés à cet effet.

Enfin, nous avons vu que la réunion des courants de la pile, par un circuit métallique continu, en amenant la combinaison des deux électricités, donnait du calorique au point de jonction comme elle en aurait donné sur place dans la combustion ordinaire, et que ces mêmes courants d'éthérile et d'électrile appliqués à la décomposition des corps binaires ou de sels, rentraient en combinaison avec les éléments oxiques et basiques pondérables, en reproduisant des corps comburants et combustibles.

## CONCLUSION.

En résumé, les deux électricités forment des combinaisons chimiques, en proportions définies, avec saturation et changement d'état ;

ce sont donc de véritables corps, et les chimistes, comme les électrochimistes, doivent en étudier les propriétés et s'occuper de leur intervention dans les phénomènes de la nature minérale, végétale et animale, s'ils veulent avancer la science.

Le rôle chimique des deux électricités prouve et démontre également l'erreur que l'on commettait en prenant pour corps simples les corps comburants et combustibles.

Les corps simples réels, en les suivant dans leurs combinaisons avec les deux électricités, sont évidemment doués d'affinités propres complémentaires de deux genres, qualités que possèdent également les deux électricités. Ils doivent se diviser en deux genres bien tranchés que nous appelons oxique et basique; le premier renfermant l'électrile et les éléments pondérables qui se rendent au pôle positif, comme l'oxygène, et le second l'éthérile et les éléments qui vont au pôle négatif, comme l'hydrogène et les métaux.

Enfin, ces vérités de premier ordre amènent l'explication du phénomène de la combustion directe et indirecte, qui forme la base de la nouvelle théorie électro-chimique, et de toute théorie chimique générale.



## DEUXIÈME MÉMOIRE

DISCUSSION DES DOCTRINES ÉLECTRO-CHIMIQUES DE DAVY ET DE BERZELIUS,  
SUIVIE D'EXPLICATIONS COMPARATIVES DE QUELQUES PHÉNOMÈNES CHI-  
MIQUES PAR LES THÉORIES ADMISES ET PAR CELLE DE LA NOUVELLE  
ÉCOLE.

---

Nous ne pouvons faire ici l'histoire des théories chimiques qui se sont succédé, depuis deux siècles, c'est-à-dire depuis l'époque où Robert Boyle, le fondateur de la Société royale de Londres, jetait les premiers fondements de la science en contestant les quatre éléments des péripatéticiens : la terre, l'air, l'eau et le feu ; et les trois éléments des alchimistes : le soufre, le mercure et le sel. Nous nous bornerons à indiquer ce point de départ et nous arriverons à l'époque de la création des théories actuelles.

Mentionnons toutefois encore la théorie du phlogistique, inventée par Stahl, au commencement du dix-huitième siècle.

Becher s'était demandé, qu'est-ce que le principe du feu, est-ce un élément qui entre dans la composition des corps ? Stahl se faisant la même question la résolut ainsi : le feu jouit de la propriété de se combiner avec les corps ; c'est ce feu combiné qui les rend combustibles. La combustion n'est autre chose que le passage du feu combiné à l'état de feu libre. Tous les corps combustibles se composent donc d'un principe impondérable commun, le feu ou phlogistique, uni aux divers éléments pondérables.

Suivant la théorie du phlogistique, un métal n'était point un corps simple, tandis que la rouille d'un métal, qu'on appelait

chaux, était ce corps simple séparé de son phlogistique. On croyait démontrer la vérité de cette théorie en chauffant les chaux du fer ou du zinc avec du charbon ou des graisses, considérés comme des corps très-riches en phlogistique, et le métal reprenant son premier état, on disait : le phlogistique cédé par le charbon ou la graisse est rentré en combinaison avec la chaux, et le métal a repris son premier état.

Cette théorie inventée en vue de démontrer le phénomène de la combustion, enthousiasma les chimistes contemporains et ceux qui leur succédèrent pendant soixante ans. On doit aux controverses qui s'élevèrent pour attaquer et défendre cette doctrine un grand nombre de travaux et de découvertes utiles.

Lavoisier vint enfin, par ses mémoires de 1770 et de 1783, renverser complètement cette théorie et inaugurer l'ère actuelle en démontrant qu'un corps dont le rôle n'avait point été apprécié des phlogisticiens, l'oxygène, expliquait par son union aux corps combustibles la transformation des métaux en rouilles ou chaux métalliques.

L'eau et l'air furent enfin soumis à des analyses rigoureuses, et la combustion du gaz hydrogène par le gaz oxygène, qui prouva la composition de l'eau, fournit les éléments d'une nouvelle théorie de la combustion. L'union chimique des corps pondérables, en vertu de leurs affinités, fut considérée, alors, comme la seule cause essentielle du phénomène, et la chaleur et la lumière qui accompagnent les unions chimiques furent expliquées par la simple condensation des éléments.

Après d'aussi belles découvertes obtenues par la considération du poids, Lavoisier proclama le poids la propriété essentielle à suivre dans tous les corps qui prennent part aux unions chimiques, et ce précepte est toujours rigoureusement observé. La doctrine de Lavoisier, qu'on appela doctrine anti-phlogistique par opposition à celle qu'elle venait de renverser, mit donc en dehors des phénomènes chimiques l'action des corps impondérables, même dans l'acte de la combustion.

Cette opinion, qui n'a point encore été contestée, nous ne la partageons pas ; selon nous, c'est borner la science, et elle doit embrasser la généralité des phénomènes dans lesquels l'union chi-

mique se manifeste. Nous avons établi dans le mémoire précédent, et nous espérons prouver dans celui-ci, que des corps impondérables participent aux unions chimiques aussi bien que l'oxygène, les métalloïdes et les métaux.

Les physiciens toutefois trouvèrent plus tard que le phénomène de la combustion devait être soumis à un nouvel examen, attendu que la condensation des éléments et les différences entre les chaleurs spécifiques ne rendaient pas suffisamment compte de la chaleur produite.

Davy fut ainsi conduit à rechercher si l'électricité ne jouait pas le principal rôle dans le phénomène de la combustion, et la conclusion qu'il donna dans ses mémoires fut que non-seulement l'électricité, dont les corps sont chargés, est la cause du calorique produit dans la combustion, mais encore que la force de combinaison n'est autre chose que l'effet de l'état électrique opposé des corps.

Il formula ainsi cette théorie, qui fut appelée électro-chimique. Toutes les fois que deux substances peuvent se combiner ensemble, elles se constituent dans deux états électriques différents par leur contact mutuel, et si ces deux états sont suffisamment exaltés pour donner aux molécules une force attractive supérieure au pouvoir de l'agrégation, il éclate du feu, c'est-à-dire de la chaleur et de la lumière par suite de la réunion des deux électricités, et il se forme alors une combinaison. Les signes d'électricité disparaissent quand la combinaison commence.

Fortifiés par les belles expériences du même physicien sur le pouvoir décomposant de l'électricité, et par la grande démonstration publique dans laquelle il produisit à profusion du calorique et de la lumière par la réunion des deux courants d'une pile composée de 2000 couples, cette théorie fut généralement admise.

Une objection puissante lui fut cependant opposée par quelques physiciens de l'époque. Ils admirent que la combinaison des deux électricités contraires contenues dans les substances était la cause de l'attraction et de la combinaison des corps, et que la chaleur produite tenait à la même cause, mais ils ne s'expliquèrent pas la constance de l'union des éléments pondérables privés de leurs électricités.

On aurait pu ajouter que la combinaison des électricités, manifestées par les corps mis en présence, pouvait bien avoir lieu sans

qu'il en résultât nécessairement la combinaison des corps pondérables, et qu'il est même difficile de concevoir qu'ils se combinent après la réunion de leurs électricités s'ils ne jouissent eux-mêmes d'affinités propres.

Berzelius, proclamant la théorie de Davy comme une vérité fondamentale et comme une des bases de la chimie moderne, ne crut cependant pas devoir l'adopter telle qu'elle était présentée par son auteur; l'objection sur la constance du composé après l'expulsion des fluides électriques transformés en calorique et lumière, lui parut capitale, et il crut devoir y apporter des modifications essentielles. Il admit que les atomes ne se dépouillent pas de leur électricité par la décharge électrique, mais qu'au contraire ils se constituent en deux états différents de polarité électrique d'où naît l'union et la cohésion des corps combinés.

Dans la dernière édition de son grand ouvrage, ce célèbre chimiste, dont la conviction n'était point changée, a fait de nouveaux efforts pour faire comprendre la polarité électrique des atomes, qualité qu'il rend également nécessaire pour la théorie de l'électricité produite par contact dont il était resté l'un des partisans. Voici comment il s'explique sur les atomes polaires<sup>1</sup> :

« Les atomes simples et composés sont électro-polaires; dans la plupart d'entre eux, un des pôles est doué d'une force prépondérante dont l'intensité varie suivant la nature des corps. Ceux dans lesquels le pôle  $+$  est prépondérant, sont appelés corps électro-positifs; ceux dans lesquels le pôle  $-$  prédomine, corps électro-négatifs. Les premiers se dirigent avec le courant électrique du côté positif au côté négatif, et les derniers, du côté négatif au côté positif.

« De plus, nous admettons que, dans l'acte de la réunion d'un atome avec plusieurs atomes doués d'une électricité prédominante opposée, la polarité de ces derniers fait naître, dans l'atome avec lequel ils se combinent, un nombre d'axes polaires égal aux leurs, soit que ces axes se coupent, soit que du côté libre ils coïncident en un seul point polaire.

« Plus la polarité d'un corps est grande, plus aussi prédomine,

<sup>1</sup> Tome I, pages 106 et suivantes.

dans le même rapport, l'une des forces polaires, et plus est grande sa tendance à se combiner avec d'autres corps, surtout avec ceux dans lesquels la polarité opposée est prédominante. Le corps le plus électro-positif, le potassium, se combine avec le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, avec une force plus grande que celle qui maintient toute autre combinaison, et cette force d'union ne peut être vaincue directement que par la force d'un courant électrique. Mais on peut la vaincre par des moyens indirects et l'action simultanée de plusieurs agents.

« Il suit de là assez clairement que la tendance de réunion est le résultat des rapports électriques dans lesquels se trouvent les atomes; que ces atomes s'attirent par les pôles prédominants opposés, et que, arrivés à un état de mobilité suffisante, ils se juxtaposent et se retiennent avec une force de même nature que celle qui fait adhérer deux aimants par leurs pôles opposés; les phénomènes magnéto-électriques nous fournissent des preuves étonnantes de l'intensité de cette force.

« Nous avons vu quel rôle puissant joue l'électricité dans la combinaison chimique; nous pouvons admettre comme probable que le développement de chaleur qui l'accompagne est le résultat de la réunion de  $+E$  et de  $-E$ . L'électricité dont il s'agit ne saurait être celle des pôles opposés et réunis, parce qu'alors la cause de la combinaison persistante serait supprimée. Nous ignorons si cette électricité pourrait être celle des pôles libres.

« Tout ce qui vient d'être exposé sur la cause probable des phénomènes électro-chimiques fait la base de la doctrine des phénomènes chimiques en général, et cette doctrine a reçu le nom de *théorie électro-chimique*. »

Malgré ces nombreuses explications on a peine encore à comprendre cet état polaire des atomes. Nous avons, il est vrai, des exemples de polarité dans la tourmaline et quelques cristaux qui manifestent la polarité électrique dans certaines conditions; mais ces exemples eux-mêmes sont contraires à la théorie, car elle admet une polarité permanente des atomes, et les cristaux ne présentent qu'une polarité variable par de simples effets de chaleur.

M. Becquerel, dans son *Traité de physique*, fait à Berzelius l'objection que nous venons de citer, et il ajoute : « M. Ampère, dont

les vues élevées ont été si souvent utiles aux sciences physico-chimiques, rejeta la polarité électrique et admit que les atomes des corps possédaient chacun une électricité propre, dépendant de leur nature, les atomes acides étant éminemment négatifs, les atomes alcalins éminemment positifs ; que ces électricités étaient dissimulées par une électricité de signe contraire, formant une atmosphère autour de chaque atome. Suivant lui, dans les combinaisons, il y avait recombinaison des deux atmosphères, et les atomes restaient unis en vertu de l'attraction réciproque de leur électricité. Cette théorie n'est restée que comme un monument de la sagacité de son auteur. »

On voit combien d'idées différentes ont été émises pour arriver à l'explication du phénomène complexe de la combustion. La dose d'électricité démontrée présente par Davy, dans les atomes, n'étant pas suffisante pour tout expliquer, on en admet une seconde, soit à l'état de superposition à la première, soit à l'état d'accumulation vers les pôles. Et où arrive-t-on ainsi ? On arrive à ceci : que la théorie électro-chimique, fondée par Davy sur un fait qui paraît démontré, bien que n'ayant pas toute la signification qu'il lui a donné, n'est plus basée que sur des suppositions créées pour les besoins de la cause, très-problématiques et même improbables. Dans la théorie de Berzelius on est forcé de remettre en doute la partie du phénomène mise dans tout son jour par Davy, celle de la production du calorique et de la lumière par la combinaison des électricités contraires propres aux corps, et dont on constate la présence au moment de l'union.

Dans les réflexions suivantes, Berzelius juge d'ailleurs lui-même sa théorie, et toute théorie électro-chimique, car les questions qu'il pose à ses adversaires peuvent être résolues maintenant contre lui : « L'opinion d'après laquelle la force de combinaison repose sur cet état de polarité des atomes que nous venons de décrire, a été rejetée par plusieurs naturalistes comme dépourvues de probabilité. Ils admettent bien les rapports électriques qui existent incontestablement entre les corps, mais ils n'en considèrent pas moins la force de combinaison comme une force particulière propre à la matière. D'après eux les électricités opposées se déchargent pendant la réunion, en développant de la lumière et de la chaleur, et les atomes sont ensuite retenus ensemble par la force de combinaison. Cette explication pa-

rait bien simple et elle est facile à comprendre, mais elle ne dit pas pourquoi le courant électrique sépare les corps ainsi réunis et détruit leur force de combinaison. Si cette dernière était une force particulière indépendante de l'état électrique, on ne pourrait concevoir pourquoi elles seraient détruites par le courant électrique, et pourquoi les corps reprendraient alors leurs tendances électriques primitives; on le concevrait d'autant moins que ces tendances sont opposées et exercent une attraction dans le même sens que la force de combinaison. »

Nous répondons à la question faite par Berzelius aux chimistes qui contestent la théorie électro-chimique; en résumé, cette question est ainsi posée : « Pourquoi le courant électrique sépare-t-il les corps unis chimiquement et détruit-il leur force de combinaison? » On voit que cette action de l'électricité est une des raisons principales qui le retiennent dans sa conviction, car il ajoute : « Si cette force de combinaison était une force particulière, indépendante de l'état électrique, on ne pourrait concevoir pourquoi elle serait détruite par le courant électrique, et pourquoi les corps reprendraient alors leurs tendances électriques primitives; on le concevrait d'autant moins que ces tendances sont opposées et exercent une attraction dans le même sens que la force de combinaison. »

En effet, en raisonnant dans la supposition que l'électricité est une force, toutes les probabilités sont pour la théorie électro-chimique; mais pour nous, qui avons constaté ses propriétés chimiques, cet argument ne nous arrête nullement, et pour le combattre nous allons rappeler la décomposition de l'eau par la pile; dont nous avons déjà dit un mot.

L'eau, représentée par ses deux éléments HO, et à l'état liquide, étant soumise, au moyen de deux lames de platine, à l'action suffisamment intense des deux courants électriques d'une pile voltaïque, se décompose et donne du gaz hydrogène au pôle négatif, et du gaz oxygène au pôle positif. Que s'est-il passé?

Les couples voltaïques, soumis à l'action d'un acide, ont envoyé dans l'eau soumise à la décomposition : 1° par le pôle négatif du fluide électrique; 2° par le pôle positif du fluide éthérique, et par suite de la double affinité de ces corps pour les deux éléments de l'eau, celle-ci s'est décomposée aux deux pôles; l'affinité réciproque

des deux corps pondérables s'est annulée par les affinités plus puissantes des fluides impondérables. L'hydrogène simple H, corps basique, se combine au pôle négatif à l'électrile El; l'oxygène simple O, corps oxique, se combine au pôle positif à l'éthérile Et, et ces deux éléments pondérables forment avec les éléments impondérables des combinaisons mixtes gazeuses<sup>1</sup>, en proportion définie et avec saturation jusqu'à neutralité parfaite, car les deux gaz, aussitôt qu'ils sont formés, quittent les pôles avec indifférence et se dégagent. Ils sont alors représentés par les formules HEI et OEt.

Toutefois ces deux gaz, réunis et enflammés, produisent encore le phénomène de la combustion tel qu'il a été décrit, parce qu'alors l'hydrogène et l'oxygène ne sont plus sous l'influence des deux forts courants électriques, et que dans cette condition leurs affinités sont plus puissantes entre les deux éléments pondérables qu'entre chacun d'eux pour l'éthérile et l'électrile qu'ils tiennent en combinaison.

Par ces explications bien simples, n'est-il pas démontré que les quatre composés qui se produisent dans les diverses circonstances que nous venons d'exposer, l'eau et le calorique dans la combustion, le gaz hydrogène et le gaz oxygène dans la décomposition de l'eau par les deux courants de la pile, sont tout simplement les produits d'actions chimiques entre les quatre éléments pondérables et impondérables que nous avons nommés. N'est-il pas évident que l'eau ne possède pas les éléments impondérables de la combustion, et qu'au contraire, après la décomposition par les courants de la pile, les deux éléments pondérables qui se produisent sont combinés aux deux électricités jusqu'à neutralité parfaite, et toujours dans les mêmes proportions, puisque la quantité de chaleur produite par la combustion de ces deux gaz l'un par l'autre est constamment la même.

Cependant on attribue le phénomène de décomposition que nous venons de décrire à une force mécanique agissant par entraînement sur les éléments, bien qu'il soit démontré qu'une seule électricité est impuissante pour les décompositions, et selon M. Becquerel, que

<sup>1</sup> Les combinaisons mixtes sont formées par les éléments pondérables unis chimiquement à l'un des éléments impondérables, et constituent les corps combustibles et les corps combustibles.



les composés dont les éléments sont réunis en vertu d'affinités bien franches éprouvent avec plus de force l'action décomposante du double courant électrique que les corps qui obéissent à de faibles affinités. On l'attribue encore à ce qu'on appelle le pouvoir chimique des électricités, pouvoir mal défini que ces forces ou dynamides posséderaient sans participer aux actions chimiques, quoiqu'ils disparaissent en l'exerçant dans une proportion définie, ainsi qu'on peut le déduire d'expériences bien connues.

D'autres expériences, depuis longtemps publiées, établissent d'une manière incontestable l'union de l'électricité aux métaux en proportions définies; ce sont celles de M. Faraday. Voici quelle est la loi relative à l'action définie de l'électricité d'après M. Becquerel. « Les atomes des corps qui sont équivalents dans les actions chimiques possèdent des quantités égales d'électricité. Cet accord est facile à mettre en évidence au moyen d'un appareil très-simple employé par M. Faraday, et qu'il a nommé voltaïmètre, parce qu'il donne la mesure de l'action chimique produite par un même courant voltaïque dans diverses dissolutions... On prend plusieurs voltaïmètres chargés de dissolutions d'argent, de cuivre, etc.; tous ces appareils communiquent entre eux au moyen de fils de platine, et sont mis en relation avec une pile voltaïque, de manière qu'ils sont tous traversés par le même courant: l'expérience démontre que les quantités de métal réduit sur les lames négatives sont en proportions atomiques; d'où se déduit cette vérité, que la même quantité d'électricité sépare des proportions atomiques égales de différents corps.

En poussant plus loin les recherches, M. Faraday a encore trouvé, que le double courant d'électricité produit par la pile dans la dissolution d'un atome de zinc par un acide, en traversant la solution d'un sel métallique, ramenait juste un atome du métal dissous à l'état métallique.

N'y-t-il pas dans ces lois une révélation évidente de la combinaison en proportion définie de l'électricité aux métaux? On admet la proportion, et cependant on ne modifie pas la théorie admise pour ce qui regarde la combinaison; cette électricité dont la proportion est si bien définie, que M. Faraday a déterminé d'après elle les équivalents de plusieurs corps sans erreur, n'agirait que comme force et d'après un pouvoir chimique? Cela n'est pas logique.

Quel est le caractère essentiel d'une combinaison chimique, n'est-ce pas la proportion définie, le changement d'état et de propriété, la saturation des affinités ? D'un autre côté, peut-on supposer que des forces puissent être renfermées dans les métaux en proportion définie et qu'on pût à volonté les en séparer par l'union chimique du métal à un corps oxique quelconque ? Non, ce que l'union chimique sépare et dégage, c'est un corps remplacé par un autre corps du même genre.

On a pu croire que l'électricité était une double force agissant par son passage tant qu'on n'a eu que des idées vagues sur son dégagement et sur son action ; mais aujourd'hui cette fiction théorique n'est plus tenable, les deux forces se sont faites corps, et tout démontre qu'ils agissent par leurs affinités puissantes. Nous disons deux corps, parce que ce n'est pas seulement l'électricité combinée aux métaux ou négative qui nous offre ce caractère ; celle qui se combine à l'oxygène, l'électricité positive, est dans le même cas.

On doit d'ailleurs modifier quelques expressions trop générales de la loi de M. Faraday, car les atomes des corps ne possèdent des quantités égales d'électricité qu'à l'état mixte ; à l'état de combinaison neutre ordinaire, l'atome ne possède plus d'électricité ; d'ailleurs l'atome mixte basique doit être distingué de l'atome mixte oxique ou comburant, puisqu'ils contiennent des électricités différentes en combinaison.

Selon nous, on peut donc répondre à l'illustre chimiste suédois : Les deux courants électriques séparent les corps unis, mais ils ne détruisent la force de combinaison des éléments pondérables que pour s'y combiner eux-mêmes chimiquement, avec saturation et en proportion définie. Les corps ainsi formés reprennent leurs tendances électriques primitives, parce que les produits de l'union chimique des éléments pondérables aux deux éléments impondérables, ne sont autre que les corps composés mixtes, ou comburants et combustibles, pris à tort pour des corps véritablement simples.

Cette réponse, toute simple qu'elle est, ne pouvait être faite qu'à l'aide de la théorie nouvelle, puisqu'elle seule enseigne l'union chimique des deux électricités entre elles et avec les corps pondérables simples.

Ces données nous suffisent pour arriver aux explications comparatives des phénomènes chimiques naturels, par les théories admises et par la nôtre; l'application est la pierre de touche des théories, c'est par elle que nous voulons compléter notre démonstration.

Dans ces théories comparées de quelques phénomènes chimiques, nous suivrons un ordre arbitraire, mais toutefois en commençant par les théories qui concernent les corps élémentaires et les unions les plus simples.

#### Théorie de l'état latent de la force de combinaison.

Berzelius s'exprime ainsi dans son *Traité de chimie*<sup>1</sup> : « La force de combinaison se trouve à l'état latent dans plusieurs corps, principalement dans les corps élémentaires... Ces corps, dont la force de combinaison est à l'état latent, ne contractent point d'union aux températures ordinaires de l'air, ou du moins très-difficilement. Ainsi le charbon est aussi inaltérable que l'or, bien qu'à des températures élevées il déplace les autres corps élémentaires en vertu de sa grande force de combinaison pour l'oxygène. Cependant dans quelques corps la force de combinaison intervient à toutes les températures, même aux plus basses. De ce nombre sont le phosphore, le chlore et le potassium. »

Les corps élémentaires dont la force de combinaison est à l'état latent, sont en effet nombreux, car au charbon on peut ajouter les gaz oxygène, gaz hydrogène, gaz azote, plusieurs métalloïdes et tous les métaux qui ne se combinent pas au gaz oxygène sec. Et remarquons que cette indifférence des corps simples pour l'union chimique ne dépend pas essentiellement de la force d'agrégation, car les gaz que nous venons de citer, et notamment les gaz oxygène et hydrogène, peuvent être mélangés sans contracter d'union. Quelle est donc la cause de cette indifférence, qui subsiste même entre les atomes des gaz mélangés ?

La théorie électro-chimique se contente d'indiquer sa formule

<sup>1</sup> Tome I, page 27.

générale, c'est-à-dire que la force de combinaison paraît dépendre des phénomènes électriques, et les chimistes qui n'ont point déserté la théorie de l'affinité professée par Lavoisier et ses successeurs, disent que certains corps ne prennent d'affinités pour les autres qu'à des températures élevées; mais cela n'est pas encore satisfaisant, car si les corps jouissent d'affinités propres, les gaz sont dans l'état le plus favorable à leur manifestation.

Pour nous, qui avons adopté la théorie des affinités propres et invariables des corps élémentaires, notre explication de la force latente de combinaison, c'est que les corps appelés simples jusqu'ici ne sont que des combinaisons du corps simple à affinité basique au fluide impondérable oxique, l'électrile, et du corps simple à affinité oxique au fluide impondérable basique, l'éthérile, dont il résulte des composés mixtes, tantôt avec saturation complète des affinités réciproques comme dans les gaz cités et dans les métaux neutres, tantôt avec prédominance de l'affinité de l'un des corps comme dans le chlore, l'iode, le phosphore et l'arsenic, qui sont oxiques, et le potassium et le sodium, qui sont basiques. Ces combinaisons mixtes étant dans les mêmes conditions que les composés de deux ou plusieurs corps pondérables qui offrent les trois états, basique, neutre ou oxique, suivant la prédominance de l'un des éléments.

La force de combinaison n'est donc latente pour nous que parce qu'elle s'est déjà exercée et qu'il en est résulté une neutralité parfaite des affinités complémentaires, oxique et basique, dans les corps comburants ou combustibles qui sont produits. Si donc nous voulons unir l'un de ces corps comburants à un corps combustible également neutre, nous rompons la neutralité, soit par la chaleur qui donne la mobilité aux atomes en même temps qu'elle produit une émission d'électricité qui s'ajoute aux éléments des composés, soit par l'étincelle électrique, comme on le fait pour les corps gazeux.

#### **Théorie de l'état naissant des corps simples.**

Il est très-difficile de définir ce qu'on entend en chimie par l'état naissant des corps simples, car on n'admet pas de différence maté-

rielle entre le corps naissant et le corps né, si ce n'est peut-être un état moléculaire non défini.

Voici comment M. Regnault explique la combinaison de l'hydrogène et de l'azote à l'état naissant : « L'hydrogène et l'azote ne se combinent pas directement quand ils sont à l'état gazeux. Les deux gaz se combinent au contraire facilement lorsqu'ils se trouvent en présence à l'état naissant dans une liqueur. Quand on dissout du zinc dans de l'acide azotique étendu d'eau, la liqueur se trouve renfermer une quantité notable d'azotate d'ammoniaque. Cette formation s'explique de la manière suivante : en dissolvant du zinc dans de l'acide azotique très-étendu d'eau, il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme de l'azotate d'oxyde de zinc ; la réaction est la même que celle qui a lieu au contact du zinc et de l'acide sulfurique étendu d'eau. Si l'on traite au contraire le zinc par l'acide azotique concentré, le zinc s'oxyde aux dépens de l'oxygène d'une portion de l'acide azotique, il se forme encore de l'azotate de zinc, et il se dégage de l'azote et des oxydes d'azote. Enfin si on traite le zinc par de l'acide azotique d'une concentration moyenne, les deux réactions ont lieu à la fois, le zinc s'oxyde, et aux dépens de l'oxygène de l'eau, et aux dépens de l'oxygène d'une portion de l'acide azotique, et il se sépare un mélange d'hydrogène et d'azote. Ces deux gaz, se rencontrant à l'état naissant dans la liqueur, se combinent alors et produisent de l'ammoniaque.

« Nous constaterons par la suite un grand nombre de faits semblables ; des gaz qui ne se combinent pas lorsqu'on les mélange à l'état gazeux, se combinent souvent au moment où ils deviennent libres dans une même dissolution. On dit alors qu'ils se combinent à l'état naissant. »

Lorsqu'on sait la différence qui existe entre les gaz et les corps simples qui leur donnent naissance, par exemple, entre les gaz hydrogène et gaz azote d'une part, et l'hydrogène et l'azote, corps simples, de l'autre, on conçoit très-facilement pourquoi l'union n'est pas la même entre les gaz déjà obtenus et les gaz dits naissants. Il est évident que ces gaz dits naissants n'existent pas et que c'est à l'état réellement simple que l'azote et l'hydrogène s'unissent avec une si grande facilité.

En décomposant de l'ammoniaque par le courant voltaïque,

l'azote se rend au pôle positif, se combine au fluide éthérile et se dégage à l'état de gaz neutre, l'hydrogène se rend au pôle négatif, et s'y combine au fluide électrile, pour se transformer également en gaz hydrogène neutre. Donc la nature oxique de l'azote simple est bien établie, ainsi que la nature basique de l'hydrogène simple; alors leurs affinités doivent les porter à l'union chimique quand ils se rencontrent à cet état dit naissant, qui est notre état simple.

Transformés en gaz, les conditions sont bien changées, car l'azote paraît avoir une affinité plus puissante pour l'éthérile que pour tous les autres corps, et c'est ce qui constitue son indifférence aux unions chimiques lorsqu'il est à l'état de gaz. Il ne peut donc s'unir alors au gaz hydrogène, bien que ce dernier abandonnerait facilement son électrile, et si l'on mélange ces gaz, il faut des décharges électriques longtemps répétées pour obtenir des traces d'ammoniaque.

Le gaz azote n'entretient point d'ailleurs la combustion des autres corps combustibles, et bien que sa composition soit de la même nature que celle du gaz oxygène, on ne peut lui donner le nom de comburant. Sa formule est  $Az Et$ , tandis que celle du gaz oxygène est  $O Et$ ; mais, nous l'avons dit, il ne se prête pas à la double décomposition quand on le met en présence d'un corps combustible, soit  $H El$ , soit  $C El$ , et pour obtenir la combinaison de l'azote, il faut le prendre à l'état simple, et les corps basiques au même état; alors il forme les combinaisons  $Az H^3$ , l'ammoniaque,  $Az C^2$ , le cyanogène.

La théorie électro-chimique est muette sur ces phénomènes, Berzelius s'étonne seulement de ce que le nitrogène participe tout à la fois à des composés aussi différents que l'acide nitrique et l'ammoniaque :

« Une circonstance digne de fixer l'attention, dit-il, c'est que le nitrogène forme avec l'oxygène un des plus forts acides que l'on connaisse, et avec l'hydrogène un corps doué des propriétés qui caractérisent les métaux les plus électro-positifs. Cette particularité, qui le distingue de tous les autres corps combustibles, est une énigme dont nous n'avons point encore le mot. Nous ferons bientôt connaître des corps qui peuvent se combiner aussi bien avec l'hydrogène qu'avec l'oxygène, et chez lesquels ces deux genres de combinaison

se comportent à la manière des acides. Nous sommes donc en droit de nous poser cette question : quelle peut être la cause qui fait que le nitrogène change de nature dans sa combinaison avec l'hydrogène ? »

Le mot de cette énigme n'est pas bien difficile à trouver lorsqu'on admet que les corps simples possèdent des affinités propres, oxiques ou basiques.

L'hydrogène est un corps éminemment basique ; Berzelius lui trouve une affinité variable, mais à tort, et M. Regnault réclame justement contre l'attribution de principe acidifiable qu'on veut lui donner ; d'ailleurs il se rend au pôle négatif quand l'azote, ainsi que nous l'avons dit, se rend au pôle positif ; donc leurs propriétés basiques et oxiques sont bien établies. Admettons maintenant l'affinité constante ; la saturation des affinités des corps oxiques et basiques qui se combinent équivalent à équivalent, comme lorsque H se trouve combiné à O, et donne de l'eau, corps neutre ; la prédominance de l'affinité du corps qui entre dans une combinaison pour un nombre d'équivalents double ou triple, et le problème sera résolu ; car si nous savons que l'affinité de H est basique et que  $H^3$  se combine à Az, corps oxique, nous trouvons que le composé doit être éminemment basique. Alors si  $Az^2H$ , car tel est pour nous le radical de l'acide azotique, se combine à  $O^6$ , que doit-il en résulter ? Évidemment l'élément oxique doit dominer, et le composé  $Az^2H, O^6$  doit être un acide puissant.

Si l'on objecte maintenant que H combiné à  $Cl^2$  donne un hydracide, nous répondrons que c'est encore par la prédominance d'un atome de chlore, et que d'ailleurs les hydracides n'entrent en combinaison qu'en perdant H, qui se sépare ou se combine à part, et qu'alors le chlore, l'iode ou le brome s'unissent aux bases et jouissent seuls de l'affinité oxique qui est leur affinité propre.

Ceci nous démontre qu'il faut au chimiste une bonne théorie pour le guider, sans quoi tout reste pour lui obscur et énigmatique.

Phénomènes électriques qui se manifestent au moment de l'action chimique  
dans les combinaisons.

M. Becquerel caractérise ainsi le phénomène qui fait l'objet de cette étude<sup>1</sup> : « Dans toute combinaison, le corps qui se comporte comme acide rend libre de l'électricité positive, et celui qui agit comme alcali, de l'électricité négative. » Et M. Pouillet<sup>2</sup> : « Dans la combustion, le gaz oxygène donne toujours l'électricité positive, et le corps combustible l'électricité négative. »

Comment expliquer ce double dégagement avec la théorie électro-chimique de Davy ? Ce sont justement les corps électro-positifs qui dégagent de l'électricité négative, et les corps électro-négatifs, de l'électricité positive. Cependant, selon la théorie électro-chimique, les éléments n'ont par eux-mêmes ni affinités ni tendances à l'union, ils doivent toutes leurs propriétés aux forces électriques, et surtout à leurs propriétés électro-négatives et électro-positives, qui révèlent leur électricité dominante.

Suivons M. Becquerel lorsqu'il traite de l'affinité : « L'électricité dégagée dans toutes les actions chimiques est un effet résultant de l'action des affinités. Nous sommes fondé à croire que l'attraction des deux électricités contraires, qui se manifeste à l'instant où l'affinité agit entre deux atomes, est la cause de l'union de ces deux atomes. » Davy a le premier exprimé cette idée, seulement il avait cru reconnaître qu'avant l'action chimique le corps comburant donnait des signes d'électricité négative, et le corps combustible, de l'électricité positive ; M. Becquerel a démontré que le dégagement était l'inverse. Alors les éléments électro-négatifs devraient leurs propriétés à l'électricité positive, et les éléments électro-positifs, à l'électricité négative ; l'expérience donne là une singulière contradiction à la théorie. Ou bien il faut admettre avec Ampère qu'un atome acide possède une électricité propre négative, un atome alcalin, une électricité propre positive, et que ces électricités sont

<sup>1</sup> *Traité de physique*, tome II, page 222.

<sup>2</sup> *Traité de physique*, tome I, page 678.



dissimulées par une ~~électricité~~ <sup>électricité</sup> de signe contraire, formant une atmosphère autour de chaque atome; mais, comme le dit encore M. Becquerel : « Il faut reconnaître que l'état électrique manifesté par chaque atome ne précède pas l'action de l'affinité, mais la suit au contraire. » Donc la supposition de cette électricité propre, contraire à l'électricité qui se manifeste au moment de l'action chimique, est purement gratuite, et ce n'est point soutenir la théorie électro-chimique que l'appuyer sur l'autre chose que les phénomènes électriques opposés signalés par Davy.

Les atomes polarisés de Berzelius ne sont pas plus heureux sous ce rapport que les atomes enveloppés, et peut-être moins encore, car, si Ampère explique d'une manière invraisemblable et par simple supposition le phénomène de l'apparition des deux électricités au moment du contact des corps qui peuvent s'unir, Berzelius ne l'explique pas du tout; voici ses paroles : « L'électricité dont il s'agit ne saurait être celle des pôles opposés et réunis, et nous ignorons si elle pourrait être celle des pôles libres. » Il est donc manifeste que le seul fait capital, constaté par l'expérience, auquel on doit la pensée de la théorie électro-chimique, n'est point entré comme partie nécessaire dans la théorie de Berzelius, et que dans les autres modifications de la même théorie électro-chimique où il est resté partie nécessaire, il n'est point une lumière, mais plutôt la cause de suppositions invraisemblables.

Si au contraire nous mettons en regard des phénomènes électriques manifestés par les corps comburants et les corps combustibles, la théorie de la nouvelle école électro-chimique, quelle différence dans les explications; rien n'est plus simple et plus naturel : les éléments pondérables, qui peuvent s'unir chimiquement, possèdent des affinités propres des deux genres, mais ces affinités sont plus ou moins neutralisées par une première union aux deux corps impondérables simples, l'éthérile et l'électrile, selon que cette première union, qui a lieu en proportion définie et avec saturation des affinités, est à équivalents égaux ou inégaux. Ces affinités sont de deux genres, oxiques et basiques, et complémentaires l'une de l'autre. Lorsqu'un corps oxique passé à l'état mixte comburant, et un corps basique à l'état mixte combustible, se trouvent en présence dans les conditions convenables, ils tendent à se séparer de leurs éléments impondé-

rables pour s'unir entre eux, comme ceux-ci à se réunir par une nouvelle combinaison. Si les deux corps sont gazeux ou liquides, et mélangés, l'union des deux corps impondérables produit du calorique et quelquefois de la lumière, mais si l'union est précédée d'un contact partiel et que le corps comburant et le combustible soient chacun en rapport avec un corps bon conducteur, une partie de l'électrile du corps combustible s'échappera par ce conducteur, tandis que le corps comburant laissera échapper, par la voie opposée, de l'éthérile. C'est donc dans cette dernière condition seulement que les phénomènes électriques signalés par M. Becquerel, et constatés par un grand nombre de physiciens, peuvent avoir lieu.

Cette combustion est toujours pour nous une double décomposition, qui a lieu entre les corps mixtes comburants et les corps mixtes combustibles, mais imparfaite dans ce cas, où, par l'effet d'une union lente et ménagée, on parvient à soustraire à l'union une partie, ou la totalité, des deux fluides impondérables.

#### **Théorie des phénomènes électriques qui se produisent dans les décompositions chimiques.**

Nous avons besoin d'établir d'abord l'opinion des physiciens sur ce point, et nous le faisons d'après M. Becquerel, qui s'exprime ainsi <sup>1</sup> : « Il a été établi que dans la combinaison d'un acide à un alcali, le premier laisse dégager de l'électricité positive, le second, de l'électricité négative. Dans les décompositions chimiques, les effets sont inverses. »

Nous avons reconnu et expliqué la première proposition, et il nous reste à apprécier la seconde.

Quels sont donc les phénomènes de décomposition sur lesquels les physiciens ont basé leurs conclusions? Uniquement sur la projection de quelques liquides salins ou sels dans un creuset de platine rougi au feu.

Si l'on jette quelques gouttes d'eau distillée, on n'obtient aucun signe d'électricité; quand l'eau renferme de la strontiane ou une

<sup>1</sup> *Traité de physique*, tome II, page 234.

autre base , au moment de la séparation de l'eau de combinaison, la capsule se charge d'un excès d'électricité positive , et la vapeur prend l'électricité négative. Les effets sont inverses avec l'ammoniaque étendu d'eau. Quand l'eau renferme un acide, et que l'acide s'évapore, il emporte avec lui l'électricité négative. Avec du bicarbonate de soude, que l'on jette dans la capsule rougie, il se dégage de l'acide carbonique qui emporte avec lui de l'électricité négative; la capsule possède un fort excès d'électricité positive.

Nous admettons l'exactitude des expériences, mais seulement comme apparences, car nous contestons la conclusion qu'on en a tirée.

Dans la décomposition d'un corps quelconque par la chaleur, le phénomène est complexe, et la production d'électricité par les corps qui se séparent vient d'une autre cause que d'une émission directe. Voici, selon nous, ce qui se passe : prenons pour exemple le bicarbonate de soude; le calorique accumulé sépare un équivalent d'acide carbonique de la soude, et celui-ci emporte de ce calorique, dont il décompose une partie pour se combiner à l'électricité positive qu'il avait abandonnée au moment de sa combinaison à la soude; par conséquent, en ce moment l'autre élément de la chaleur, l'électricité négative, est rendue libre; d'une autre part, la soude, rendue en partie à son affinité, tend à se combiner à l'électricité négative, elle la prend également à la chaleur et rend libre de l'électricité positive, dont le multiplicateur annonce la présence.

On semble, il est vrai, exprimer une vérité générale et prévue quand on dit que les phénomènes inverses se manifestent dans les actions inverses; mais ici l'on n'a point conclu au phénomène inverse, mais à un phénomène du même ordre et différent, car l'inverse d'émettre un fluide, ce n'est pas en émettre un autre, mais bien absorber le fluide émis dans la première action; et comme il s'agit ici, pour les corps dégagés des combinaisons, de revenir à leur premier état, absorber après avoir émis est le phénomène inverse prévu et naturel, et c'est aussi celui qui a lieu.

Il est encore bien établi que dans les combinaisons de corps libres il y a production de chaleur, et dans les décompositions, ou retour des éléments à la liberté, l'inverse; c'est-à-dire soustraction de chaleur; ces phénomènes tiennent aux mêmes causes que les pro-

ductions et les absorptions d'électricité, et si par le calorique on parvient à réduire certains composés en corps comburants et combustibles, cela tient évidemment à ce que la chaleur fournit à ces éléments l'éthérile et l'électrile avec lesquels ils tendent à se combiner ; nous allons citer des exemples.

#### Décomposition de l'eau par l'action de la chaleur.

M. Grove, savant anglais, est parvenu à décomposer de l'eau par le procédé suivant :

Dans un vase rempli d'eau à une température très-voisine du point d'ébullition, descend une petite cloche remplie elle-même d'eau chaude, et dont l'orifice, placé à une certaine distance du fond, est facilement accessible. On prend un fil de platine terminé par une boule de la grosseur d'un petit pois, on chauffe la boule au rouge-blanc en la plaçant au sein du jet enflammé d'un chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, et on la plonge incandescente dans l'eau à l'orifice de la petite cloche. Aussitôt une petite quantité d'eau est décomposée, et des bulles de gaz s'élèvent au sommet de la cloche. Éprouvées à l'eudionmètre, ces bulles de gaz brûlent et détonnent ; elles sont donc bien formées de gaz oxygène et hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par la seule action de la chaleur.

Voici l'explication que donne M. Grove de cette expérience, et qui a été adoptée par tous les savants : « Dans la particule d'eau, les gaz oxygène et hydrogène sont intimement unis sans cesser d'exister, et la chaleur, en pénétrant au sein de ce groupe binaire, a pour effet nécessaire de les séparer en leur permettant de se dégager isolément. »

L'expérience a été répétée en France ; la décomposition de l'eau est incontestable, mais la théorie qu'on donne de l'expérience, d'après les idées reçues, est fautive de tout point.

Il est évident que la boule de platine au rouge-blanc, mise subitement au contact avec quelques molécules d'eau, leur cède une telle quantité de calorique, qu'elles ne peuvent l'absorber et passer à l'état de vapeur sans qu'il ne se décompose une partie de ce calo-

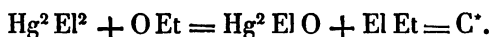
rique en étherile et électrique, qui, s'unissant à l'oxygène et à l'hydrogène de l'eau, amènent sa décomposition.

Avec notre théorie, la décomposition de l'eau par la chaleur est un phénomène tout naturel, puisqu'on sait que ce composé impondérable, dans un assez grand nombre de cas, se décompose en ses éléments comme dans les phénomènes thermo-électriques, et que ces éléments ont une affinité très-grande pour l'oxygène et l'hydrogène, qu'ils neutralisent parfaitement en les transformant en gaz.

Théorie de la revivification du mercure oxydé, par la chaleur.

On a souvent donné comme une preuve sans réplique de l'affinité variable des corps, la propriété qu'a le mercure de s'oxyder à une température moyenne et de se revivifier à une température plus élevée en abandonnant son oxygène. Cependant ces phénomènes s'expliquent dans notre théorie.

Le mercure est oxydable dans l'air à une température un peu inférieure à 560 degrés, c'est-à-dire qu'à cette température assez élevée il brûle avec le gaz oxygène, et donne pour produit de l'oxyde de mercure et du calorique; c'est le phénomène ordinaire de la combustion. On peut le formuler ainsi :



Mais comment expliquer que ce même oxyde, soumis à une température un peu supérieure à 560 degrés, se décompose en mercure qui se volatilise et en gaz oxygène. L'affinité du mercure pour l'oxygène est donc détruite par quelques degrés de chaleur de plus, il possède donc une affinité variable? Nullement; l'affinité du mercure pour l'oxygène subsiste toujours, mais à cette température, où le mercure tend à passer à l'état gazeux, une affinité plus puissante vient l'enlever à l'oxygène, une partie du calorique accumulé dont il est pénétré se décompose, et  $\text{Hg}^2 \text{El O} + \text{C}^*$  redeviennent  $\text{Hg}^2 \text{El}^2 + \text{O Et}$ .

Si le mercure ne se volatilisait pas à cette température, peut-être son oxyde résisterait-il, car d'autres oxydes, qu'on ne peut obtenir

par la voie directe de la combustion, exigent pour se réduire une chaleur bien supérieure à 560 degrés; l'oxyde d'or, par exemple, ne se réduit bien qu'au rouge-sombre.

La décomposition de l'oxyde de mercure est du reste un phénomène du même ordre que la décomposition de l'eau et de l'oxyde d'or. L'hydrogène, l'or et le mercure n'en possèdent pas moins leurs affinités propres; les uns comme les autres, ils se combinent d'abord à l'élément impondérable oxique, puis, directement ou indirectement, ils peuvent se combiner à l'oxygène en perdant un atome d'électrile par équivalent; enfin en présence d'une forte proportion de calorique, dont l'électrile les sollicite en même temps que son étherile tend à les débarrasser de leur oxygène, ils reviennent à leur première union. Ces corps n'ont donc pas varié dans leurs affinités par une différence de température, mais bien par l'intervention du calorique accumulé offrant ses éléments à une double décomposition, qui représente exactement le phénomène inverse de la combustion.

Remarquons à cette occasion que le phénomène de la combustion, en dehors du composé pondérable qu'il produit, donne naissance à trois sortes de corps impondérables qui sont, selon les circonstances, ou les deux courants électriques, ou le calorique et la lumière; et qu'il est bien établi que la lumière, dans certaines conditions, sépare les éléments des composés en les ramenant à l'état mixte, comme le calorique et les deux courants d'étherile et d'électrile les séparent dans d'autres conditions que nous avons reconnues <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Les composés qui se séparent en leurs éléments par l'action de la lumière, ou qui reviennent seulement à une composition différente, sont assez nombreux. D'après M. Becquerel, le chlorure d'argent  $\text{Ag Cl}^2$  perd moitié de son chlore qui se dégage.

Le bromure et l'iodure d'argent subissent à la lumière la même décomposition partielle.

Les oxydes d'argent sont entièrement décomposés, et l'argent ramené à l'état métallique, surtout avec la présence du charbon divisé.

Les sels et l'oxyde d'or sont également décomposés. Divers sels de platine le sont aussi.

L'action décomposante de la lumière ne peut donc pas être mise en doute, et il est clair pour nous, qu'en offrant ses éléments impondérables des deux genres

L'accord est donc parfait entre la théorie et les faits, tout s'enchaîne et s'explique.

Par le phénomène de la combustion : union chimique des corps impondérables entre eux et des corps pesants entre eux.

Par l'accumulation des corps impondérables **simples** ou combinés sur les composés pesants : décomposition des composés pesants qui s'unissent aux corps impondérables simples, selon leur nature, et produisent les corps comburants et combustibles, les éléments premiers de la combustion.

Que ceux qui doutent veuillent bien **examiner** ces analyses et ces synthèses, il nous semble qu'elles ne peuvent **pas** être plus claires et plus complètes.

#### Des différents états de la matière.

Dans l'état actuel de la science, les physiciens admettent que les corps, si nombreux qu'ils soient, se présentent à nous sous les trois **états**, solides, liquides et gazeux ; mais il est évident que la connaissance des propriétés chimiques des deux **électricité**s et de leurs combinaisons avec les corps pondérables, doivent faire reconnaître que cette division est insuffisante. L'éthérile, l'électrile et le calorique sont des corps qui possèdent un état particulier auquel il faut donner un nom ; nous **proposons** donc d'ajouter aux autres états de la matière l'état éthéré, qui **caractérise** bien cette classe de corps.

L'état gazeux nous paraît aussi devoir être divisé en état gazeux proprement dit, applicable aux gaz permanents, et en état vaporeux, applicable aux simples vapeurs. Tant qu'on a pu croire qu'un gaz permanent, comme le gaz hydrogène ou le gaz oxygène, devait son état de fluide élastique au calorique, comme la vapeur d'eau ou d'alcool, on a pu les confondre sous la même dénomination, mais aujourd'hui qu'on sait que les gaz permanents sont des combinaisons en proportions définies de certains corps simples pondérables à l'é-

aux éléments des composés, elle opère, comme la chaleur, une double décomposition chimique qui ramène les éléments à l'état mixte comburant ou combustible.

thérile et à l'électrile, et que les vapeurs proprement dites sont formées par la combinaison ou l'addition du calorique à certains corps composés, on peut bien distinguer ces deux états qui diffèrent essentiellement l'un de l'autre.

Mais il reste à examiner si ces divers états de la matière, que nous désignons par solide, liquide, gazeux et éthéré, sont tous primitifs, ou bien si quelques-uns d'entre eux sont engendrés par les autres.

Si nous examinons un corps liquide, comme le mercure, nous trouvons que son état de liquidité lui est donné par du calorique qu'on peut enlever au métal pour l'amener à l'état solide. Nous voyons aussi que plus les corps gazeux ou vaporeux sont dépouillés d'électricité et de calorique, plus ils reviennent également vers l'état solide. Donc les états liquides, gazeux et vaporeux, sont des états engendrés par les états solides et éthérés : l'état solide étant l'état primitif et naturel des corps pesants, et l'état éthéré appartenant aux deux éléments impondérables, l'éthérile, l'électrile, et aux composés résultant de leur union, comme le calorique et la lumière. Il n'est pas facile, sans doute, de bien caractériser l'état éthéré des corps impondérables, puisqu'ils nous échappent en pénétrant et traversant les autres corps; cependant nous voyons la lumière, nous sentons le calorique, et les deux électricités peuvent prendre l'état de courants, se faire sentir à nos organes par de vives secousses, et agir comme force d'impulsion sur des objets mobiles, et par cela même nous avons l'idée de ces corps que nous pouvons nous représenter à l'état de liberté, comme des fluides *élastiques* au plus haut degré.

Que peut-on opposer à l'admission de ces deux états primitifs? tout corps pesant qu'on isole des principes impondérables ne revient-il pas vers l'état solide? Quant aux corps impondérables, ils ne participent évidemment aux états liquides, gazeux et vaporeux, que dans leurs combinaisons aux corps pondérables et la liberté les rend insaisissables. L'eau liquide qui se réduit en vapeur par sa combinaison au calorique atteste assez que le calorique possède un état éthéré qui modifie celui de l'eau de façon à donner une moyenne des deux, l'état vaporeux.

Ainsi, des cinq états des corps, deux seulement sont primitifs, ce



sont les états solides et étherés, tandis que les corps liquides, gazeux et vaporeux possèdent tout simplement la moyenne d'état des éléments solides et étherés qu'ils contiennent. Dans les liquides l'élément pondérable domine; dans les gaz et les vapeurs, ce sont au contraire les éléments impondérables, et de là, ce principe d'élasticité et d'extension à l'infini que possèdent ces derniers corps.

Nous verrons dans une étude spéciale que la considération de l'état primitif des corps pesants, ramenés à l'état neutre et solide par la combinaison, jette une lumière toute nouvelle sur la physique moléculaire, et conduit à une grande simplification des formules chimiques.

**Théorie des actions électro-chimiques de la pile dans ses applications à la réduction des oxydes métalliques, à la galvanoplastie, la dorure galvanique, etc.**

L'électro-chimie appliquée à la réduction des oxydes métalliques, à la galvanoplastie, à la dorure, etc., a donné depuis cinquante ans des résultats considérables; Davy, au commencement du siècle, réduisait par la pile les alcalis et les terres, et en séparait des métaux d'une nature particulière; M. Delarive plus tard démontrait la possibilité de recouvrir les métaux oxydables par une couche mince d'or ou d'argent provenant de la réduction des sels de ces métaux par l'électricité galvanique; enfin, M. Spencer en Angleterre, et M. Jacobi en Russie, ont indiqué, en 1837 et 1838, les premiers procédés à l'aide desquels on fait prendre au cuivre réduit et purifié les empreintes variées des bas-reliefs, des médailles, des planches gravées, etc. Cependant, dans son application à tant de travaux remarquables, l'action de l'électricité n'a pas été véritablement définie : elle a été considérée comme un agent excitant des combinaisons chimiques nouvelles, ou comme une force, séparant les corps combinés qui lui étaient soumis, sans qu'on pût se rendre compte de son mode d'action, ni savoir quelle part elle pouvait prendre aux composés qui se formaient sous son influence. Essayons donc de donner aux deux électricités les propriétés chimiques que nous leur avons reconnues, pour dévoiler les actions mystérieuses

qui s'accomplissent dans ces diverses transformations des métaux.

Dans la réduction des oxydes terreux ou alcalins, telle que Davy l'a pratiquée si heureusement, on forme ordinairement avec l'oxyde humide une petite coupe sur une plaque métallique, et pour favoriser la réduction, on la remplit avec du mercure dans lequel on plonge le fil du pôle négatif de la pile, tandis que le pôle positif est mis en communication avec la plaque métallique. Il en résulte que l'oxygène de l'oxyde à décomposer se rend sur la plaque et se combine soit à l'éthérile pour former du gaz oxygène, soit au métal s'il est oxydable, tandis que le métal formant la base de l'oxyde se combine à l'électrile, et, à l'état de métal revivifié, s'amalgame au mercure.

En prenant pour exemple la réduction de l'oxyde de calcium que nous représentons par  $\text{Ca}^2\text{OEl}$ , nous avons en présence, avant l'action,  $\text{Ca}^2\text{OEl} + \text{ElEt}$ , et, après l'action,  $\text{Ca}^2\text{El}^2 + \text{OEt}$ , c'est-à-dire du calcium métal et du gaz oxygène.

Ainsi, la réduction s'est opérée par la puissance des affinités chimiques des deux électricités, et tandis que l'éthérile du pôle positif s'unit sur la plaque à l'oxygène, l'électrile, dans le bain de mercure, attire le calcium et s'y combine.

Dans la dorure et l'argenture galvanique, les conditions sont moins simples, mais l'action chimique des deux électricités est aussi manifeste.

Étant donné, par exemple, un métal tel que le cuivre qu'on veut recouvrir d'une couche d'or, on place les pièces bien nettes dans un vase rempli d'une dissolution de chlorure d'or avec addition de cyanure de potassium; elles sont suspendues à des fils métalliques qui sont en rapport avec le pôle négatif d'une pile, tandis que le pôle positif communique à plusieurs points de la paroi intérieure du vase et à une lame d'or appliquée sur la même paroi, faisant la fonction d'électrode soluble. En présence des pièces de cuivre chargées d'électrile, et de l'éthérile qui circule sur les parois du vase, le chlorure est décomposé, l'or au contact du cuivre se combine à l'électrile, devient or métal et adhère par précipitation, tandis que le chlore est attiré au pôle positif qui entoure le vase, où, rencontrant la lame d'or, il forme un nouveau chlorure, de sorte que

le bain se maintient ainsi constamment chargé du même sel d'or et donne au pôle négatif la même précipitation de ce métal, tant que ces conditions peuvent être remplies.

On conçoit facilement pourquoi le cuivre, tout en se recouvrant d'or au pôle négatif, n'est point attaqué par le chlore comme le serait du fer sur lequel agirait un sel de cuivre sans l'intervention de l'électricité; c'est sa position au pôle négatif qui le défend contre l'attaque du chlore et des acides en général. Quant à l'or, dans le chlorure il est à l'état de métal simple, et c'est en venant au contact du cuivre électrisé négativement qu'il passe à l'état de métal mixte ou d'or combiné à l'électrile, or naturel, dont la couche uniforme prend sur le cuivre l'épaisseur qu'on désire.

La galvanoplastie, art nouveau, par lequel on obtient des dépôts métalliques sur des pièces préparées avec toutes leurs formes, est aussi fondée sur les actions du double courant de la pile voltaïque. Une solution de sulfate de cuivre saturée est versée sur le moule en métal, plâtre ou stéarine métallisée, etc.; ce moule, qui doit être bon conducteur dans toutes les parties dont on veut prendre l'empreinte, est mis en communication par un fil de laiton avec le pôle négatif d'une pile, tandis que des lames de cuivre disposées autour du moule, sans le toucher, sont mises en rapport avec le pôle positif. Aussitôt que la pile, dont la force doit être très-modérée, mais à courant constant, est mise en activité, le sulfate de la dissolution se décompose au contact du moule, devenu le pôle négatif, et le cuivre se dépose dessus en une couche mince et à peu près égale qui croît peu à peu en épaisseur; l'acide rendu libre dans la liqueur attaque les lames servant d'électrode soluble au pôle positif, et, reformant du sulfate, maintient la solution à un degré constant de saturation. Telles sont les conditions ordinaires de cette précipitation du cuivre métallique et ce que l'on sait de la théorie de cet art.

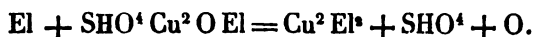
Pouvons-nous expliquer clairement et réellement ce qui se passe dans cette opération compliquée? Oui, car cela est facile avec la théorie nouvelle.

1° Nous avons au contact du moule  $\text{SHO}^4\text{Cu}^2\text{OEl} + \text{El}$ , et ce dernier atome d'électrile El, produit de la pile, prenant la place de l'atome d'oxygène de l'oxyde de cuivre contenu dans le sel, ce métal est revivifié et s'applique au moule au point où la réaction

s'est opérée. 2° L'acide  $\text{SHO}^4$  et l'atome d'oxygène se rendent sur l'électrode positif en vertu de leurs affinités, et tandis que O oxyde le métal, l'acide se combine au métal oxydé et reforme du sulfate de cuivre. 3° L'atome d'éthérite arrivant de la pile sur le cuivre de l'électrode positif se combine avec un atome de l'électrile de ce métal, à mesure que celui-ci s'oxyde, et forme un atome de calorique qu'on peut représenter par  $\text{C}^*$ .

Ainsi l'on peut établir les équivalences suivantes de ces deux réactions distinctes :

1° Au pôle négatif :



2° Au pôle positif :



A défaut d'électrode soluble au pôle positif, l'éthérite se combine à l'acide  $\text{SHO}^4$  qui devient  $\text{SHO}^4 \text{Et}^2$ , cette formule étant celle de l'acide sulfurique libre, mais la solution dans ce cas devient acide, et la décomposition cesse bientôt de s'opérer.

Nous croyons qu'entre des mains habiles, la théorie nouvelle donnera des perfectionnements dans l'art de réduire les oxydes, dans la dorure galvanique, dans la galvanoplastie, et peut-être aussi dans la photographie; car il est bien utile, dans un art, de savoir ce que l'on fait, et jusqu'ici les électro-chimistes n'ont été guidés que par des théories erronées ou incomplètes; au reste, tel est l'ordre ordinaire des choses, la pratique trouve, et la théorie, lorsqu'on peut la découvrir ensuite, éclaire et perfectionne. Dans tous les cas, si les artistes en dorure et en galvanoplastie ne demandent rien à la théorie, le physicien et le chimiste ne peuvent rester dans la même indifférence, car la théorie c'est l'essence même de la science. Une science n'est pas constituée tant qu'elle ne repose pas sur une théorie générale, il n'y a dans les faits particuliers que des matériaux, et c'est la théorie qui constitue l'édifice dans lequel tout apparaît sous son véritable jour.

De l'air atmosphérique, et considérations sur la chimie organique.

Selon la croyance générale, la chimie des gaz est le plus bel échantillon de nos connaissances ; c'est une des parties les plus modernes de la science, ses progrès ont été considérables, sans doute ; mais est-il vrai qu'il n'y ait rien d'essentiel à y ajouter ? Nous croyons avoir démontré trois choses ignorées jusqu'ici : la véritable constitution des gaz permanents ; les conditions de leur production par les réactions chimiques ordinaires ou par les courants de la pile ; enfin leur mode de combinaison. On les regardait comme des corps simples dilatés par la chaleur ; nous avons établi comme exemple qu'ils étaient formés par l'union de corps oxiques à l'éthérile dans les gaz oxygène et gaz azote, et d'un corps basique à l'électrile dans le gaz hydrogène ; nous ne reviendrons pas sur cette démonstration, ni sur les conditions de leur formation, dont nous avons développé la théorie en traitant des actions des deux courants de la pile.

Nous avons aussi suffisamment expliqué que dans les combinaisons des gaz combustibles aux gaz comburants il y avait, non pas une combinaison simple avec condensation comme on l'enseigne, mais une double décomposition dans laquelle les quatre éléments formaient deux composés binaires d'un autre ordre, l'un pondérable, l'autre impondérable. La chimie pneumatique entre alors dans une phase nouvelle par nos découvertes.

L'air atmosphérique n'est donc pas le simple mélange de deux corps simples, comme on l'a dit jusqu'ici, mais le mélange de deux corps composés neutres, dont l'un seulement, le gaz oxygène, est combustible.

Il fallait méconnaître que les corps élémentaires à l'état simple jouissent de toutes leurs propriétés, qu'ils sont oxiques comme l'acide azotique, ou basique comme la potasse, et qu'avec ces affinités puissantes ils attaquent et désorganisent tout ce qui les entoure. Comment donc les êtres organisés vivants pourraient-ils s'accommoder d'une semblable atmosphère ? L'électro-chimie nouvelle éclairera donc les physiologistes sur les conditions des milieux dans lesquels peuvent vivre les plantes et les animaux, et les chi-

mistes pourr~~ont~~ mieux apprécier la combustion qui s'opère dans nos poumons par l'acte de la respiration. Connaissant les éléments fixés, nous pourr~~ons~~ rechercher quelle est la partie du sang jouant le rôle de corps combustible et fournissant du carbone pour la formation de l'acide carbonique exhalé.

L'absorption du gaz acide carbonique par les plantes sous l'influence de la lumière, et son remplacement par du gaz oxygène, ainsi que les autres fonctions des plantes dans lesquelles interviennent les corps contenus dans l'atmosphère et dans le sol, seront étudiés avec avantage en s'éclairant des connaissances acquises, car c'est surtout dans la nature organique que les deux corps simples impondérables, l'éthérile et l'électrile et leurs composés, jouent le grand rôle.

Nous croyons que c'est faute d'en avoir tenu compte qu'on a trouvé jusqu'ici que chez les êtres organisés le principe vital agissait de telle sorte sur les actions chimiques qu'elles devenaient l'inverse des actions ordinaires, et, par conséquent, inexplicables par la science. Pour nous, la science est loin d'avoir dit son dernier mot, en chimie organique surtout, et nous espérons établir qu'en faisant intervenir les véritables éléments des corps organisés on expliquera l'union des corps élémentaires sous l'influence de la vie, comme les transformations des corps organisés privés de vie, c'est-à-dire qu'on expliquera la formation des corps organisés et leurs décompositions naturelles.

Parmi les décompositions naturelles que subissent les corps organisés, nous distinguons dès à présent les diverses fermentations qui ne peuvent avoir lieu sans l'intervention du calorique et dans lesquelles les éléments pondérables se séparent évidemment en s'unissant aux éléments impondérables. Ainsi, si nous soumettons du sucre à la fermentation, nous transformons ce sucre en alcool et en acide carbonique. On admet bien que le sucre peut être représenté par un atome d'oxyde d'éthyle combiné à un atome d'acide carbonique, mais l'alcool est-il simplement de l'hydrate d'oxyde d'éthyle? Non, l'alcool possède de plus en combinaison un atome d'électrile qui le constitue corps comburant. C'est pendant l'acte de la fermentation que cette combinaison a eu lieu, et il en est résulté l'alcool, un corps neutre dont l'acide carbonique a dû se séparer; mais d'où vient cet électrile qui s'unit au radical de l'alcool? évidemment du calorique,

car c'est la source ordinaire des deux corps impondérables, et tandis que le calorique donne Et à l'oxyde d'éthyle hydraté, il donne Et à l'acide carbonique. En effet, la formule de l'acide carbonique libre est  $\text{CO}^2 \text{Et}$ .

Dans la transformation de l'alcool en éther, nous voyons encore l'acide sulfurique décomposer un atome de calorique et s'emparer de l'élément Et, tandis que l'alcool, prenant Et, devient éther avec la formule  $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{O Et}^2$ . Ce sont là de simples considérations et non une véritable étude de chimie organique, mais elles peuvent donner l'idée de ce qui peut être tenté par l'introduction de l'électro-chimie nouvelle dans cette science vers laquelle tous les regards sont aujourd'hui tournés.

En résumé, dans ce second mémoire, nous avons comparé la théorie électro-chimique de la nouvelle école, avec la doctrine électro-chimique de Davy et de Berzelius, et les diverses opinions adoptées par les physiciens; qu'en est-il résulté? Selon nous, la preuve évidente que nous sommes dans la vérité; la nouvelle théorie explique d'une manière claire et précise, donc elle est vraie.

Il est aussi démontré que Lavoisier, au commencement du siècle, nous avait mis dans une excellente voie, et que Davy et Berzelius nous en ont détournés par leurs doctrines sur l'union chimique. Sans doute, ces deux hommes ont trop honoré la science par leurs autres travaux pour qu'ils perdent rien de leur gloire, mais Lavoisier aussi avait fait d'immenses découvertes, et il a l'honneur d'avoir en outre posé les premières bases de la théorie chimique : s'il n'a pas pénétré dans l'électro-chimie, c'est que le temps n'en était pas encore venu. Nous croyons être à sa suite dans la voie du progrès réel; c'est ce qui nous encourage dans nos recherches, car nous ne cherchons pas l'innovation, mais la vérité; si notre premier pas dans cette voie est hardi, c'est que le sujet le comporte; c'est qu'aussi ces vérités sont bien évidentes et bien simples, car sans cela nous ne les eussions pas aperçues.

---

## TROISIÈME MÉMOIRE

### ÉTUDES SUR LES PROPORTIONS CHIMIQUES.

---

**SOMMAIRE :** Comparaison de tous les corps simples à l'oxygène, en poids, en capacités de saturation, en chaleurs spécifiques et en volumes solides, qui démontre que les atomes réels des métaux ne sont que la moitié des atomes admis. — Découverte d'une nouvelle loi dite des volumes solides. — Conséquences des nouveaux principes.

---

### CHAPITRE PREMIER.

Détermination des équivalents ou atomes réels des corps simples par l'examen de leurs capacités de saturation.

Les combinaisons chimiques n'ont lieu qu'en proportions définies ; c'est là une vérité dont la démonstration a occupé un grand nombre de physiciens depuis soixante ans. Il sera curieux d'examiner si à l'aide de nos principes nous ne jetterons pas un jour nouveau sur cette question encore obscure.

Dans les études précédentes, nous avons établi en principe que les corps pondérables avaient primitivement l'état solide ; c'est donc sur les corps ramenés à cet état, et considérés en même temps dans leurs poids et dans leurs volumes, que nous devons baser notre examen. Arriverons-nous à dévoiler la cause de la proportion définie mieux qu'on ne l'a fait jusqu'ici en considérant les corps en volumes à l'état gazeux ou en poids ? C'est ce que nous espérons. En même temps, nous rechercherons les véritables équivalents chimiques,



confondus jusqu'à ce jour, nous le croyons, avec les proportions, quantités relatives dans lesquelles les corps se combinent de préférence, qui ne sont que les quantités multiples des équivalents réels.

D'après Wenzel, Dalton et Berzelius, qui doivent être considérés comme les auteurs du système atomique, les corps se combinent de préférence dans le rapport d'un atome d'un élément à un atome de l'autre, et l'on doit considérer comme les atomes ou les équivalents des métaux, les quantités qui s'obtiennent en premier lieu par la combinaison d'un métal quelconque à l'oxygène, le composé étant alors à son premier degré d'oxydation. Ceci est la loi suprême, et toutes les règles prescrites ne sont que des moyens de reconnaître si l'on en a fait une bonne application. Or, il est démontré pour nous qu'il n'est pas vrai de dire que les corps se combinent de préférence d'atome à atome, et que la généralité des corps binaires passe d'abord par cette combinaison d'atomes en rapports simples pour arriver ensuite aux rapports multiples, mais absolument le contraire; c'est-à-dire que les atomes des corps élémentaires se combinent généralement, les métaux surtout, en premier lieu dans le rapport multiple, pour atteindre en second ou en troisième lieu le rapport simple; qu'alors on ne peut déterminer l'atome d'un métal en le comparant à l'atome d'oxygène dans le protoxyde.

Nous prouverons ceci en comparant la capacité de saturation des corps simples à celle de l'oxygène pris pour terme de comparaison et = 400 en poids; nous ajouterons à ce moyen de détermination celui de la chaleur spécifique, et enfin l'étude des volumes relatifs des corps combinés.

Il nous semble que dans l'origine on comprenait mieux la détermination des atomes ou équivalents qu'on ne l'a fait depuis. Wenzel a trouvé que 590,9 de soude saturait 504,46 d'acide sulfurique et 677,05 d'acide nitrique, et il a appliqué à ces quantités, selon M. Thénard, l'expression heureuse et juste d'équivalents. Nous le reconnaissons comme lui, parce que les quantités d'acide et d'alcali qu'on désigne ici seaturent complètement, mais quand on prend 791,39 de cuivre, qu'on trouve combiné à 400 d'oxygène dans son premier oxyde, pour l'équivalent de ce métal ou pour deux atomes, il est évident qu'on ne raisonne plus d'après le même principe, car,

même dans le deuxième oxyde, l'affinité basique du cuivre est encore très-forte, ce qui démontre qu'un poids de cuivre = 794,59 n'est pas l'équivalent de 100 ni de 200 d'oxygène.

En étudiant les corps simples, dans nos premières études, nous les avons reconnus de deux genres bien tranchés, ayant leurs affinités distinctes comme les acides et les oxydes qui leur doivent leurs propriétés; il nous est donc facile de concevoir que le cuivre et l'oxygène ayant des affinités différentes et complémentaires l'une de l'autre, n'ont pas pour équivalents ce premier ni ce second degré de combinaison, et que ce nom d'équivalent est également mal appliqué aux proportions des autres corps simples, quand les composés qu'ils forment avec un atome d'oxygène n'arrivent point à la neutralité par saturation. Nous rappelons que deux corps simples de genres différents, en se combinant, peuvent donner des composés acides si l'élément oxique prédomine, basiques si c'est l'élément basique, et neutres si les affinités des deux éléments se trouvent neutralisées l'une par l'autre. Il n'y a donc que dans ce dernier cas, que les composants auraient dû être appelés équivalents pour leurs nombres de combinaison.

C'est par l'examen des composés binaires neutres que nous nous proposons de chercher les premiers équivalents du genre basique. L'eau, par exemple, dont la neutralité est incontestable, devra nous fournir la valeur de l'équivalent d'hydrogène, l'oxyde de carbone celle du carbone; ou plutôt, en remarquant que l'hydrogène et le carbone ont été par hasard déterminés dans ces composés binaires neutres, considérés comme leur premier degré d'oxydation, nous adopterons avec M. Dumas les nombres 12,50 et 75, qui ont été obtenus comme les équivalents de ces deux corps; malheureusement les corps binaires neutres dont la neutralité est bien constatée sont rares, et il faudra peut-être se borner à en obtenir ces deux déterminations.

Mais lorsque les corps simples se sont unis une première fois sans saturation, nous savons que les composés oxiques et basiques qui en résultent peuvent ensuite se combiner avec complète saturation en formant des sels neutres, et rien ne s'oppose à ce que nous recherchions, par l'analyse raisonnée de ces sels, leurs véritables équivalents élémentaires.

Puisqu'il nous est démontré que dans les composés binaires

neutres la somme des équivalents de chaque genre est égale, nous pouvons conclure qu'il en est nécessairement de même pour les sels neutres qui possèdent un plus grand nombre d'éléments, et cela conduit à une loi formulée à première vue, et qui pourtant n'est pas contestable; nous la jugerons d'ailleurs dans son application, puisque les équivalents ou atomes que nous obtiendrons par son secours devront être confirmés par leurs chaleurs spécifiques et par les rapports en volumes à l'état solide.

Cette loi peut s'énoncer ainsi : dans un sel neutre, comme dans un composé binaire neutre, les atomes ou équivalents réels oxiques et basiques sont toujours égaux en nombre.

Prenons pour exemple le carbonate de chaux : nous savons que 625 parties de ce sel sont formées par l'union d'un équivalent d'acide carbonique dont le poids est 275, et d'un équivalent d'oxyde de calcium du poids de 550.

Quel est l'élément oxique de l'acide? L'oxygène, dont le poids est 200, et qui représente, d'après la convention, 2 équivalents. Dans l'oxyde se trouve encore 1 équivalent d'oxygène; total 3 équivalents.

La base de l'acide carbonique est le carbone, et il se trouve qu'il est déjà déterminé au poids de 75; il doit donc être pris comme un atome basique. Or, d'après notre loi, s'il y a dans un sel neutre 3 atomes oxiques, il y aura 3 atomes basiques, et le calcium doit être pris pour deux équivalents avec son poids 250; son équivalent réel pèsera donc 125.

Si au lieu du carbonate de chaux, nous prenons le carbonate de zinc, le raisonnement sera le même, et son équivalent ordinaire, du poids de 406,6 divisé par deux, donnera 203,3 pour son équivalent réel. En effet, dans les protoxydes de calcium, de zinc, comme dans tous les autres, l'élément basique est véritablement prédominant, et puisqu'ils contiennent tous un équivalent d'oxygène, ils ne peuvent contenir moins de deux équivalents de base. En admettant l'existence des tritoxides, et prenant ce degré d'oxydation comme le point de neutralité, nous avons admis d'abord 3 équivalents dans l'atome ordinaire des métaux, mais nous avons vu depuis que la neutralité des bioxydes était évidente, et que d'après la capacité de saturation il fallait diviser par deux la proportion ordinaire, d'accord en cela avec la loi bien simple que nous avons formulée, et de plus

avec la détermination par les chaleurs spécifiques et les rapports de volumes.

Maintenant faisons à notre loi une addition qui ressort de la première application que nous en avons faite.

A ce premier énoncé : dans un sel neutre comme dans un composé binaire neutre, les équivalents réels oxiques et basiques sont toujours en nombres égaux, nous ajouterons : 2° ces équivalents dans les sels neutres se partagent également en nombre entre l'oxyde et l'acide; 3° dans ce partage, les équivalents de l'élément oxique de l'acide sont égaux en nombre aux équivalents de l'élément basique de l'oxyde, et l'équivalent basique de l'acide fait également opposition à l'équivalent d'oxygène de l'oxyde.

En effet, le sel formulé par  $\text{Ca}^2\text{O} + \text{CO}^2$  offre 5 équivalents oxiques et 5 basiques, 2° l'oxyde possède 5 équivalents comme l'acide, 3°  $\text{Ca}^2$  de l'oxyde est comparable à  $\text{O}^2$  de l'acide, et O de l'oxyde à C de l'acide.

Dans la combinaison des oxydes aux acides, on signale ordinairement le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de l'oxyde comme variable selon les acides, et donnant les rapports 1 à 2, 1 à 3, 1 à 5. Le rapport 1 à 2 étant celui qu'on trouve dans les carbonates, les sulfites, etc., celui de 1 à 3 se trouvant dans les sulfates, et le rapport 1 à 5 dans les nitrates et les phosphates; mais on a fait une grave erreur en prenant les acides sulfurique, nitrique et phosphorique pour des acides simples, ce sont des acides doubles et triples; nous le prouverons en développant la loi des volumes.

La formule de l'acide sulfurique qu'on prend pour  $\text{SO}^3 + \text{HO}$  l'atome d'eau essentiel, sera démontré être  $\text{SHO}^4$ ; c'est-à-dire un acide double par rapport à l'acide sulfureux  $\text{SO}^2$ .

L'acide nitrique, qu'on formule par  $\text{Az}^2\text{O}^5 + \text{HO}$  un atome d'eau essentiel, n'est autre que  $\text{Az}^2\text{HO}^6$ , un acide triple par rapport à l'acide carbonique  $\text{CO}^2$ .

L'acide phosphorique, formulé par  $\text{Ph}^2\text{O}^5 + \text{HO}$ , toujours l'atome d'eau essentiel, n'est également pour nous que  $\text{Ph}^2\text{HO}^6$ , un acide triple.

Nous démontrerons que les acides sulfureux, carbonique, etc., possèdent 8 volumes atomiques.

Les acides sulfurique, borique, silicique, etc., 16 volumes.

Les acides nitrique et phosphorique, 24 volumes.

Mais nous ne sommes pas encore arrivés à cette nature de preuves ; nous déterminons , dans cette première partie de notre travail , par les capacités de saturation .

Quelles sont donc les capacités relatives de ces trois espèces d'acides ? Un équivalent d'acide sulfureux s'unit à un équivalent de chaux et donne un sulfite neutre .

L'équivalent d'acide sulfurique donne un sulfate acide avec un équivalent de chaux ; il n'est neutre que dans un sulfate à base double comme le sulfate bibasique de cobalt .

L'équivalent d'acide phosphorique forme , avec trois équivalents d'oxyde , des sels dits tribasiques dans lesquels cet acide atteint son maximum de saturation , et dont le phosphate de chaux est un exemple .

Les capacités de saturation de ces trois espèces d'acides sont incontestablement celles que nous signalons , et si nous soumettons leurs sels avec ce degré de saturation au contrôle de notre loi , nous trouvons :

Pour le sulfite de chaux ,  $\text{Ca}^2 \text{O} + \text{SO}^2$ .

Pour le sulfate bibasique de cobalt ,  $2 \text{Co}^2 \text{O} + \text{SHO}^4$ .

Pour le phosphate tribasique de chaux ,  $3 \text{Ca}^2 \text{O} + \text{Ph}^2 \text{HO}^6$ .

Donc dans ces trois formules , où le degré de saturation est en rapport avec les volumes solides des acides 8, 16, 24, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est de 1 à 2, de 2 à 4 et de 3 à 6, toujours le rapport simple de 1 à 2. La loi de Berzelius sur le rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et celui de l'acide dans les oxydes neutres, se trouve ainsi bien simplifiée.

Dans tous ces sels également, les équivalents oxiques et basiques sont en nombres égaux, et les autres conditions de notre loi sont également remplies. On conçoit d'ailleurs qu'avec des atomes bien déterminés, ces conditions sont indispensables pour atteindre la neutralité ; dans le premier sel on trouve  $\text{Ca}^2 \text{S}$ , trois atomes basiques, il leur faut donc en opposition  $\text{O} + \text{O}^2$ , trois atomes oxiques ; dans le sulfate nous avons  $\text{Co}^4 \text{SH}$ , six atomes basiques, et  $\text{O}^2 + \text{O}^4$ , six atomes oxiques ; enfin, dans le phosphate,  $\text{Ca}^6 \text{Ph}^2 \text{H}$ , forment neuf atomes basiques, et  $\text{O}^3 + \text{O}^6$  également neuf atomes oxiques.

Le rapport des atomes d'oxygène qui entrent en combinaison

lorsqu'un acide s'unit à un oxyde pour former un sel neutre, n'est donc pas le seul qui mérite de fixer l'attention des chimistes, puisque le rapport existe également entre l'oxygène de l'oxyde et le radical basique de l'acide d'une part, et entre l'oxygène de l'acide et la base de l'oxyde de l'autre ; on voit même que ces derniers rapports sont plus simples et plus nécessaires, puisque le nombre des atomes oxydiques et basiques sont égaux dans la dernière comparaison, et que ce nombre égal d'atomes des deux parts est la condition de la neutralité.

On ne peut du reste opposer à notre démonstration que les sels dits basiques et tribasiques sont pris arbitrairement pour le point maximum de saturation des acides sulfurique et phosphorique, puisque ces acides sont exactement constitués par une somme d'éléments double et triple de l'acide simple et que leurs volumes de combinaison sont dans ces mêmes rapports. Ce qui le prouve encore, c'est qu'on ne peut former ni un carbonate bibasique ni un sulfate tribasique. Les acides ne se combinent donc pas capricieusement avec les bases, mais bien en raison de leur constitution ; ils peuvent rester au-dessous du point de saturation, mais ils ne peuvent le dépasser dans les conditions ordinaires.

On cite ordinairement les combinaisons des acides à la soude et à la potasse comme détermination de leurs capacités ; nous exceptons au contraire ces deux bases, qui ne sont pas des oxydes simples comme les oxydes métalliques en général ; ces alcalis, on le sait, ont une chaleur spécifique atomique double, etaturent une fois plus que les oxydes ordinaires. En chimie, lorsqu'on signale les radicaux des oxydes métalliques par R, on désigne la base des oxydes alcalins par  $R^2$ . C'est la confirmation de ce que nous avançons quant au radical ; nous espérons même démontrer que ces oxydes alcalins sont réellement des oxydes doubles, et que les sulfates de soude et de potasse sont des sels neutres par cette seule raison.

Nous pourrions donc d'après ces principes, dont notre loi est le résumé, déterminer la valeur des équivalents ou atomes réels des métaux, en divisant par deux tous les poids atomiques qui ont été déterminés dans les protoxydes, en prenant le métal pour un atome de radical uni à un atome d'oxygène, et cela à la condition d'appuyer ces déterminations par les études des volumes solides primitifs et des chaleurs spécifiques.

# TABLEAU

Des atomes réels des métaux déterminés en poids par la capacité de saturation  
en les comparant à 100 d'oxygène.

Noms des métaux.	Symboles.	Atomes admis.	Atomes réels.
Sodium. . . . .	Na	287 20	le 4/4 71 80
Potassium. . . . .	K	490 "	— 122 50
Lithium. . . . .	Li	80 37	— 20 90
Magnésium. . . . .	Mg	158 "	la moitié 79 "
Glucynium. . . . .	Gl	174 12	— 87 60
Calcium. . . . .	Ca	250 "	— 125 "
Aluminium. . . . .	Al	170 98	— 85 49
Zirconium. . . . .	Zr	420 "	— 210 "
Baryum. . . . .	Ba	858 "	— 429 "
Strontium. . . . .	Sr	548 "	— 274 "
Thorium. . . . .	To	744 90	— 572 45
Titane. . . . .	Ti	414 70	— 207 53
Zinc. . . . .	Zn	406 60	— 205 50
Chrome. . . . .	Cr	528 "	— 164 "
Manganèse. . . . .	Mn	544 70	— 172 55
Fer. . . . .	Fe	550 "	— 175 "
Cobalt. . . . .	Co	569 "	— 184 50
Nickel. . . . .	Ni	569 70	— 184 85
Cuivre. . . . .	Cu	595 69	— 197 84
Cadmium. . . . .	Cd	696 80	— 348 40
Étain. . . . .	Sn	735 30	— 367 65
Tellure. . . . .	Te	802 12	— 401 60
Antimoine. . . . .	Sb	806 50	— 403 25
Vanadium. . . . .	Vd	855 80	— 427 90
Molybdène. . . . .	Mo	598 52	— 299 26
Plomb. . . . .	Pb	1294 50	— 647 25
Bismuth. . . . .	Bi	1550 "	— 665 "
Uranium. . . . .	U	750 "	— 375 "
Tantale. . . . .	Ta	1153 71	— 576 85
Tungstène. . . . .	Tg	1188 40	— 594 20
Mercure. . . . .	Hg	1250 "	— 625 "
Rhodium. . . . .	Rh	652 40	— 526 20
Palladium. . . . .	Pd	665 20	— 352 60
Argent. . . . .	Ag	1550 "	— 675 "
Or. . . . .	Au	1227 80	— 613 90
Platine. . . . .	Pt	1252 "	— 616 "
Osmium. . . . .	Os	1244 20	— 622 10
Iridium. . . . .	Ir	1255 20	— 616 60

Cette détermination, en équivalents ou atomes réels, ne doit apporter aucun trouble dans les formules des composés ; seulement, la proportion de métal uni à 100 d'oxygène dans le protoxyde sera représentée par  $\text{Fe}^2$ ,  $\text{Co}^2$ ,  $\text{Ni}^2$ , etc., au lieu de l'être par Fe, Co, Ni.

Nous ne déterminerons les corps du genre oxygène et les métalloïdes qu'après en avoir étudié les chaleurs spécifiques et les volumes solides.

## CHAPITRE II.

### Détermination des atomes réels des corps élémentaires par les chaleurs spécifiques.

La loi de Dulong et Petit, établissant que les atomes des corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur, sans être encore acceptée jusqu'ici dans sa plénitude, offre cependant aux physiciens un moyen précieux de détermination des atomes des corps élémentaires. La loi des volumes de Gay-Lussac, qui lui a été souvent préférée, n'a pu supporter comme elle l'épreuve du temps. Nous allons donc y avoir recours pour contrôler les résultats auxquels nous sommes arrivés par d'autres considérations.

Depuis Dulong, plusieurs physiciens se sont occupés de la recherche des chaleurs spécifiques des corps, mais on doit surtout à M. Regnault des travaux précieux par leur précision et par leur étendue sur ce sujet. M. Regnault a soumis à ces recherches, non-seulement les corps simples solides qui peuvent être obtenus à l'état de liberté, mais aussi un grand nombre de composés, tels que, oxydes, acides, sulfures, bromures, iodures, et des sels en grand nombre.

Mais malgré les travaux des physiciens, il existe du doute encore sur les chaleurs spécifiques d'un assez grand nombre de corps simples, et la chaleur spécifique de l'oxygène solide par combinaison est restée inconnue, bien que ce soit la plus importante à connaître, puisque ce corps sert de comparaison à tous les autres.

La question de savoir s'il existe un rapport simple entre les chaleurs spécifiques des corps composés et celle des substances élémentaires qui les constituent, posée par les physiciens, est également



restée à résoudre. M. Regnault lui-même n'a parlé que par ses expériences, et, leur accordant à toutes le même degré de confiance, leurs écarts dans les résultats l'ont empêché de conclure et de dégager les chaleurs spécifiques des corps qui ne peuvent être soumis à l'expérience directe à l'état de liberté.

Nous croyons que les expériences faites sur les chaleurs spécifiques ont une portée plus grande que celle qu'on leur accorde, et que M. Regnault surtout aurait pu trouver dans la meilleure partie de ses travaux que les chaleurs spécifiques des composés sont les moyennes de celles de leurs éléments, et déterminer alors dans leurs composés les corps simples qui ne peuvent être expérimentés à l'état de liberté. Toutefois, pour arriver à ce résultat, il fallait reconnaître d'abord que les expériences ne donnent les chaleurs spécifiques exactes des corps que dans certaines conditions. On a bien signalé les causes d'erreurs qui résultent de l'approche du point de fusion et de volatilisation, mais on a négligé les erreurs causées par les états chimiques des corps. Ainsi, les oxydes basiques et les acides ne peuvent être soumis avec fruit à l'expérience, surtout par la méthode des mélanges, leurs chaleurs spécifiques propres se confondant avec la chaleur produite par leurs réactions chimiques sur les agents qui les entourent.

Dans nos recherches, nous avons donc cru devoir écarter les expériences faites sur les oxydes basiques et les acides, pour nous arrêter seulement sur celles qui ont pour objet les corps neutres ou indifférents, et surtout les sels.

Les corps simples dont les capacités pour la chaleur ont été déterminées avec certitude par l'expérience directe sont au nombre de 25.

Nous donnons dans le tableau suivant les chiffres des chaleurs spécifiques trouvées par M. Regnault, et dans la dernière colonne le produit des capacités multipliées par les poids atomiques des corps.

Dans ce tableau, nous avons adopté les poids atomiques de Berzelius, mais avec les corrections admises dans ces dernières années; c'est ce qui fait que tous les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques ne sont pas exactement les mêmes que ceux donnés dans le travail primitif de M. Regnault.

# TABLEAU

Des chaleurs spécifiques des corps simples solides.

NOMS des corps.	CAPACITÉS celle de l'eau étant prise pour l'unité.	POIDS des atomes admis.	PRODUITS de la capacité par les poids atomiques.
Fer. . . . .	0,11379	550,00	59,820
Zinc. . . . .	0,09555	406,6	38,850
Cuivre. . . . .	0,09515	595,70	57,849
Cadmium . . . . .	0,05669	696,77	59,502
Argent. . . . .	0,05704	675,00	58,527
Arsenic. . . . .	0,08140	470,04	58,261
Plomb. . . . .	0,03140	1294,50	40,647
Bismuth. . . . .	0,05084	1350,00	41,017
Antimoine. . . . .	0,05077	806,45	40,944
Étain des Indes. . . . .	0,05623	755,50	41,545
Nickel . . . . .	0,10863	569,68	40,160
Cobalt. . . . .	0,10696	568,99	59,468
Platine laminé. . . . .	0,05243	1233,50	59,995
Palladium. . . . .	0,05927	665,90	59,468
Or. . . . .	0,05244	1227,80	59,829
Soufre. . . . .	0,20259	200,00	40,518
Sélénium . . . . .	0,0857	491,00	41,096
Tellure. . . . .	0,05155	804,76	41,549
Iode. . . . .	0,05412	789,75	42,705
Mercure. . . . .	0,05352	1250,00	41,650

Corps simples moins purs.

Tungstène. . . . .	0,05656	1188,40	45,210
Molybdène. . . . .	0,07218	598,52	45,165
Manganèse très-carburé. . . . .	0,14411	544,70	49,674
Iridium impur. . . . .	0,5685	1235,50	45,428
Phosphore. . . . .	0,1887	200,00	37,740

On voit par ce tableau qu'il y a deux manières de considérer les chaleurs spécifiques des corps, la première en comparant simple-

ment la chaleur spécifique du corps à celle de l'eau prise pour 1,000 ou l'unité. La deuxième en considérant comme chiffre de comparaison, entre les corps, celui qui résulte de la multiplication du poids atomique par la chaleur spécifique; on donne au nombre ainsi obtenu le nom de chaleur spécifique atomique, ou simplement de chaleur atomique.

Si la loi de Dulong et Petit est exacte, *les atomes de tous les corps doivent posséder la même capacité pour la chaleur*, et par conséquent le nombre exprimant la chaleur atomique doit être constamment le même.

Nous voyons par les nombres portés dans la colonne des chaleurs atomiques qu'il n'y a pas accord parfait, mais il faut considérer que des résultats obtenus par l'expérience sur des corps si divers ne peuvent concorder comme des résultats mathématiques, et qu'il suffit que les chiffres obtenus ne s'éloignent pas de plus d'un 20<sup>e</sup> d'une moyenne bien dessinée, pour qu'on les regarde comme concordants avec la loi. Ainsi les résultats obtenus sur ces 25 corps étant pour 12 chiffres entre 39 et 41, et pour 18 entre 38 et 42, on peut affirmer que le chiffre moyen 40 exprime le nombre constant représentant la chaleur atomique prise en général comme base de calcul; et il se trouve pour confirmation de ce nombre, que le platine, le palladium et l'or ont justement le nombre 40 pour chaleur atomique. La loi est donc confirmée pour ces 25 corps, et cela étant, elle devient applicable à tous les autres corps simples comme contrôle de la bonne détermination des atomes.

On ne peut toutefois conclure, de la concordance des chaleurs atomiques de ces 25 corps élémentaires, qu'ils sont bien déterminés, car l'oxygène qui a été pris, par convention, pour terme de comparaison, ne figure pas dans le nombre, et comme nous avons démontré clairement que par la capacité de saturation les atomes de tous ces corps avaient été pris une fois trop forts, si nous trouvions également que la chaleur atomique de l'oxygène solide n'est que la moitié de celle trouvée à ces éléments comparés entre eux, il faudrait en conclure seulement que les poids calculés, pour chacun d'eux, contiennent tous le même nombre d'atomes, soit un ou plusieurs.

La recherche la plus essentielle que nous avons à faire est donc la chaleur atomique de l'oxygène solide, puisqu'elle nous fixera sur

la valeur de toutes les autres déterminations. Mais cette recherche ne peut se faire qu'en examinant les chaleurs spécifiques des composés neutres dont ce corps fait partie, et comme il nous reste également à reconnaître quelles sont les chaleurs atomiques de beaucoup d'autres corps simples, notre examen portera tout à la fois sur celui-là et sur ceux-ci.

Les corps composés expérimentés par M. Regnault sont nombreux. Le tableau qu'il en a publié est divisé en cinq sections.

La première comprend les combinaisons des métaux entre eux ou les alliages, dont nous n'avons pas à nous occuper par la raison que les alliages ne sont pas de véritables combinaisons chimiques; si quelques-uns se forment dans un rapport simple d'atomes, cela tient évidemment à l'intervention de l'électrile, que les métaux combustibles tiennent en combinaison, et qui, se portant de préférence sur l'un des métaux alliés, lui fait jouer le rôle d'acide par rapport à l'autre.

La deuxième comprend les oxydes; mais, selon nous, les oxydes sont des corps qui, pour la plupart, ne peuvent être étudiés avec fruit dans leurs chaleurs spécifiques. Nous verrons dans l'étude suivante : 1° que leur volume est presque toujours plus grand que le volume rationnel de leurs éléments pondérables; 2° étant combustibles quand ils sont à l'état de protoxyde ou de sesquioxyde, ils contiennent de l'électrile en combinaison, l'un des éléments de la chaleur; 3° la plupart des oxydes développent de la chaleur au contact de l'eau par la solidification de ce corps, contact nécessaire dans la méthode des mélanges employée par M. Regnault.

Cette deuxième section comprend aussi les acides des métaux acidifiables qui sont, quant au volume et aux autres conditions, également impropres à donner les chaleurs spécifiques exactes par l'expérience directe. Dans les acides comme dans les oxydes, une chaleur étrangère à la capacité des corps vient toujours s'ajouter au chiffre réel de la chaleur spécifique; par ces raisons nous ne cherchons pas la solution de nos problèmes dans cette deuxième section.

La troisième section offre le tableau des chaleurs spécifiques des sulfures. Ce ne sont pas encore des corps neutres pour la plupart, et d'ailleurs ils sont facilement altérables au contact de l'eau. Enfin, ne présentant que l'union des corps déjà étudiés directement, nous ne voyons pas la nécessité de discuter ici ce tableau.

Nous commencerons donc notre examen par le quatrième tableau, qui comprend les chlorures, les bromures, les iodures et les fluorures.

# TABLEAU

Des chaleurs spécifiques des chlorures, bromures, etc.

CHLORURES R Cl <sup>2</sup> . (1)	Capacités.	Poids des atomes.	Produits.
Chlorure de baryum. . .	0,08957	1299,5	116,44
Chlorure de strontium. . .	0,11990	989,9	118,70
Chlorure de calcium. . .	0,16420	695,2	115,82
Chlorure de magnésium. . .	0,19460	601,0	118,54
Chlorure de plomb. . .	0,06644	1737,1	115,55
Protochlorure de mercure. . .	0,06889	1693,2	116,64
Chlorure de zinc. . .	0,13618	849,8	115,72
Protochlorure d'étain. . .	0,10161	1177,9	119,59
Chlorure de manganèse. . .	0,14255	788,5	112,51
CHLORURES R <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> .			
Chlorure de sodium. . .	0,21401	755,5	156,97
Chlorure de potassium. . .	0,17295	952,5	161,19
Sous-chlorure de mercure. . .	0,05205	2945,2	155,19
Sous-chlorure de cuivre. . .	0,15827	1254,0	156,85
Chlorure d'argent. . .	0,09109	1794,2	165,42
BROMURES R Br <sup>2</sup> .			
Bromure de plomb. . .	0,05526	2272,8	121,00
BROMURES R <sup>2</sup> Br <sup>2</sup>			
Bromure de potassium. . .	0,11522	1468,2	166,21
Bromure d'argent. . .	0,07591	2550,0	175,51
Bromure de sodium. . .	0,15842	1269,2	175,68
IODURES RI <sup>2</sup> .			
Iodure de plomb. . .	0,04267	2872,8	122,54
Iodure de mercure. . .	0,04197	2828,2	118,08
IODURES R <sup>2</sup> I <sup>2</sup> .			
Iodure de potassium. . .	0,08191	2068,2	169,58
Iodure de sodium. . .	0,08684	1869,2	162,50
Sous-iodure de mercure. . .	0,05949	4078,2	161,04
Iodure d'argent. . .	0,06159	2929,9	180,45
Sous-iodure de cuivre. . .	0,06869	2569,7	162,81
FLUORURES R F <sup>12</sup> .			
Fluorure de calcium. . .	0,21490	489,8	105,51

(1) R représente un atome de base ou de radical.

Ce que ce tableau offre d'intéressant pour nos recherches, ce sont les produits résultant de la chaleur spécifique de chaque composé multipliée par son poids atomique, ou les chaleurs spécifiques atomiques, car de cette chaleur atomique prise en masse, nous allons tirer, par une espèce d'analyse, celle de chaque élément.

Nous avons reconnu précédemment que la chaleur atomique de l'or, du platine et du palladium,  $= 40$  pour l'atome ordinaire, était la moyenne des chaleurs atomiques des autres métaux, et que ce chiffre pouvait servir de base aux calculs qui ont pour objet la détermination des atomes élémentaires; il suffit donc de comparer ce nombre à ceux obtenus dans la colonne des chaleurs atomiques pour savoir combien de fois elle y est contenue, et de décider ensuite, en s'aidant de la formule du composé, ce qui appartient à la base et ce qui appartient au corps oxygène.

Ce qui facilite singulièrement ce travail, c'est que, comme tous les corps composés sont soumis à la loi de la proportion définie, il ne peut y avoir à fractionner ce nombre 40 si les atomes sont bien pris, et s'ils sont mal pris, comme nous le prétendons, par rapport à l'oxygène qui ne serait  $= 100$  en poids que la demi-somme d'un atome métallique, il n'y aura à adopter que le sous-multiple 20, qui deviendra alors la mesure de la chaleur du véritable atome; mais dans le tableau qui nous occupe d'abord, l'atome type ne se rencontre pas.

Dans les chlorures  $R Cl^2$  nous trouvons les chlorures de plomb, de manganèse, de mercure, de zinc et d'étain, dont nous savons que l'atome de base possède la chaleur atomique 40; nous n'avons donc qu'à soustraire ce nombre des sommes de chaleur 115, 118, 117, 116 et 120 (nous arrondissons les nombres) pour trouver la chaleur atomique du chlore, et si nous tenons compte de ce fait bien établi, que l'expérience donne toujours des nombres faibles, quand il n'y a pas perturbation, nous adopterons le nombre le plus élevé 120, et nous dirons  $R = 40$ ,  $Cl^2 = 80$ .

Les chlorures de barium, de strontium, de calcium et de magnésium, dont les chaleurs atomiques trouvées sont 116, 119, 114 et 118, sont bien également expliquées par 40 et 80, et le barium, le strontium, le calcium et le magnésium se trouvent ainsi confirmés dans leurs atomes, en même temps qu'on peut en prendre

la chaleur spécifique en divisant le nombre 40 par leurs poids atomiques.

Exemple : pour le calcium. . .  $\frac{40}{250} = 0,1600$ .

pour le magnésium. .  $\frac{40}{158} = 0,2534$ .

Dans les chlorures  $R^2 Cl^2$  sont classés les chlorures de sodium, de potassium et d'argent, par la raison qu'on a vu que les proportions de sodium, de potassium et d'argent équivalent en chaleurs atomiques à deux atomes de cuivre ou de mercure. La chaleur atomique calculée pour ces chlorures est  $R^2 = 80$ ,  $Cl^2 = 80$ , total 160. Les chaleurs atomiques trouvées sont : chlorure de sodium 157, de potassium 161, de mercure 155, de cuivre 157, d'argent 163, tous nombres on ne peut plus concordants.

Nous avons omis à dessein, dans le tableau, les chlorures volatils d'étain et de titane  $R Cl^4$ , et ceux d'arsenic et de phosphore  $R^2 Cl^6$ , attendu que les corps qui sont volatils prennent toujours une forte dose de chaleur latente, pour la volatilisation, qui ne peut être distinguée de la chaleur spécifique propre.

Les chaleurs atomiques des bromures sont les mêmes que celles des chlorures.

En effet les bromures  $R Br^2$  ont pour chaleur atomique calculée  $R = 40$ ,  $Br^2 = 80$ , total 120, et la chaleur trouvée au bromure de plomb est 121.

Les bromures  $R^2 Br^2$  ont pour chaleur atomique calculé  $R^2 = 80$ ,  $Br^2 = 80$ , total 160. Et les chaleurs trouvées sont : bromure de potassium 166, bromure d'argent 173, et bromure de sodium 176. Il n'y a point ici l'accord ordinaire; mais il faut attribuer cet excédant de chaleur à une cause accidentelle : peut-être ces sels n'ont-ils pas été suffisamment desséchés. Les sels de sodium et de potassium doivent ordinairement leur excédant de chaleur à ce qu'ils retiennent toujours des traces d'eau. Quant au bromure d'argent, nous pensons qu'il faut attribuer son excédant de chaleur à sa grande fusibilité; les substances très-fusibles prennent de la chaleur latente pour la fusion, comme les corps volatils en prennent pour la volatilisation.

Les iodures  $R I^2$  ont pour chaleur atomique calculée  $R = 40$ ,  $I^2 = 80$ , total 120.

Les chaleurs atomiques trouvées sont : iodure de plomb 122, iodure de mercure 118.

Les iodures  $R^2 I^2$  ; chaleur atomique calculée :  $R^2 = 80$ ,  $I^2 = 80$ , total 160. Trouvée : iodure de potassium 169, de sodium 162, sous-iodure de mercure 161, sous-iodure de cuivre 163, iodure d'argent 180. Les quatre premiers nombres sont concordants, et pour le cinquième nous renvoyons à l'explication donnée plus haut pour le bromure d'argent, car l'iodure d'argent est également très-facile à fondre.

Les fluorures doivent probablement s'expliquer comme les chlorures, les iodures et les bromures ; mais, comme il n'y a eu qu'un seul fluorure de soumis à l'expérience, la démonstration n'est pas complète.

Ce fluorure, s'il a réellement la formule  $R F I^2$ , a pour chaleur atomique calculée  $R = 40$ ,  $F I^2 = 80$ , total 120 ; mais la chaleur atomique trouvée sur le fluorure de chaux n'est que de 105. Dans l'origine, nous avons cru devoir prendre la chaleur atomique de la proportion de fluor = 60, ou trois fois la valeur de l'atome d'oxygène ; mais ce corps étant le seul qui par l'expérience conduise à ce chiffre, il est plus rationnel de conclure à la chaleur atomique = 80, par analogie avec les autres corps oxygènes.

Nous arrivons maintenant à l'examen des sels proprement dits ; commençons par les plus simples.

Chaleurs spécifiques des sels.

CARBONATES $C O^2 + R^2 O$ .	Chaleurs spéc.	Poids.	Produit.
Carbonate de potasse. . . . .	0,21623	865,0	187,04
Carbonate de soude. . . . .	0,27275	666,0	181,65
CARBONATES $C O^2 + R O$ .			
Carbonate de chaux, spath d'Islande.	0,20858	631,0	131,61
Arragonite. . . . .	0,20858	631,0	131,61
Marbre saccharoïde blanc. . . . .	0,21585	631,0	136,20
Marbre saccharoïde gris. . . . .	0,20989	631,0	132,45
Craie blanche. . . . .	0,21485	631,0	135,57
Carbonate de baryte. . . . .	0,11058	1231,9	135,99
Carbonate de strontiane. . . . .	0,14483	922,3	133,58
Carbonate de fer. . . . .	0,19345	714,2	138,16
Carbonate de plomb (impur). . . . .	0,08596	1669,5	143,55



Les carbonates, ainsi que nous le démontrerons en exposant la loi des volumes solides, font partie des sels les plus simples, comme tous les acides ayant un seul atome de base pour deux atomes d'oxygène. Nous aurons donc plus de facilité à reconnaître la chaleur atomique de l'oxygène dans ces composés que dans les sulfates ayant un acide double, et dans les phosphates et les nitrates ayant des acides triples.

Commençons par décider quelle est la chaleur atomique qu'on doit attribuer au carbone par analogie, le soufre qui, par sa combustion directe dans l'air, donne un acide simple  $\text{SO}^2$  analogue à l'acide carbonique, possède une chaleur atomique  $\equiv 40$ . Prenons donc ce chiffre comme essai de la chaleur atomique du carbone.

Quant à l'atome d'oxygène  $\equiv 100$  en poids, et pris ainsi pour type de détermination, en jugeant sa chaleur atomique en rapport avec sa capacité de saturation vis-à-vis des métaux, nous devons lui attribuer une chaleur atomique  $\equiv 20$ . Ceci convenu, nous allons essayer l'explication des chaleurs atomiques des carbonates et de tous les autres sels dans lesquels se trouve doublement engagé l'oxygène, puisqu'il fait en même temps partie des oxydes et des acides.

Les carbonates  $\text{CO}^2 + \text{R}^2 \text{O}$  nous donnent par le calcul  $\text{C} \equiv 40$ ,  $\text{O}^2 = 40$ ,  $\text{R}^2 = 80$ ,  $\text{O} = 20$ , total des chaleurs atomiques calculées 180.

La chaleur trouvée par l'expérience est 187 pour le carbonate de potasse, et 182 pour le carbonate de soude. Les sels de ces deux bases ont toujours un excès de chaleur; nous avons expliqué pourquoi. Il y a donc concordance.

Les carbonates neutres  $\text{CO}^2 + \text{RO}$  ont pour chaleur atomique calculée  $\text{C} \equiv 40$ ,  $\text{O}^2 \equiv 40$ ,  $\text{R} = 40$ ,  $\text{O} = 20$ , total 140.

Les chaleurs atomiques trouvées sont, pour le marbre blanc et la craie blanche, 156, trois autres carbonates de chaux plus ou moins purs, 152, carbonate de baryte 156, de strontiane 154, de fer 150, carbonate de plomb avec des traces d'eau 145,53.

Ces nombres doivent être considérés comme d'accord avec le chiffre 140, car les carbonates neutres n'exercent aucune action sur l'eau, et leur composition est telle qu'ils ne sont point altérés pendant la dessiccation. Dans ces conditions on doit trouver les

chiffres donnés par l'expérience un peu faibles ; c'est ce qui a lieu.

Par l'examen des sels halogènes, nous avons vu déjà que la chaleur spécifique d'un composé était la moyenne des chaleurs spécifiques de ses éléments, donc notre explication est la seule possible ; car en prenant le carbone = 20 de chaleur atomique, à peu près comme on le trouve par l'expérience, on a pour l'acide carbonique  $C = 20$ ,  $O^2 = 40$ ,  $R = 40$ ,  $O = 20$ , total 120. Ce chiffre ne concorde nullement. Maintenant si l'on comptait la chaleur de l'atome d'oxygène = 40, on aurait  $C = 20$ ,  $O^2 = 80$ ,  $R = 40$ ,  $O = 40$ , total 180, nombre encore plus éloigné du chiffre donné par l'expérience. Il n'y a donc alors qu'une explication possible : l'oxygène ne possède en capacité de saturation, en volume (nous le démontrerons), et en chaleur spécifique, que la demi-somme de ce que représente l'atome ordinaire d'un métal.

Quant au carbone, dans son atome ordinaire, il est semblable, en capacité de saturation, en volume et en chaleur spécifique, aux autres métalloïdes, tels que le soufre, l'hydrogène, le phosphore, etc., et si le charbon libre ne donne par l'expérience directe que des chaleurs infiniment moindres, c'est que par sa nature il est très-mauvais conducteur du calorique, et que ses particules, quelque fines qu'elles soient, ne prennent la chaleur à laquelle on les soumet qu'extérieurement. La chaleur spécifique du carbone est donc, suivant nous, 40, divisé par 75 = 0,5333.

Les chaleurs spécifiques obtenues par l'expérience directe sur les divers carbones sont :

Diamant. . . . .	0,14687
Graphite naturel. . . . .	0,20187
Coke de houille. . . . .	0,20085
Charbon de bois. . . . .	0,24150

Et ce dernier chiffre, multiplié par 75, le poids de l'atome de carbone, donne pour chaleur atomique 18,1125. Il n'y a donc rien à demander au carbone par l'expérience directe ; il faut prendre sa chaleur spécifique dans les sels qui le contiennent en combinaison.

Nous allons maintenant examiner les chaleurs atomiques des

sulfates, nitrates, phosphates, etc., en prenant l'oxygène = 20, les atomes ordinaires des métaux, que nous considérons comme des atomes doubles = 40, et les proportions de soude et de potasse = 80. Malheureusement ce ne sont pas les sels naturels qui ont été, selon nous, expérimentés par M. Regnault, mais les sels ramenés à la composition théorique généralement adoptée par un commencement de calcination qui leur enlève un atome d'hydrogène et un d'oxygène par équivalent.

On objectera peut-être qu'il importe peu au physicien d'opérer sur les corps naturels ou sur les composés modifiés, si la formule adoptée pour le calcul est bien réellement celle des corps expérimentés, puisqu'alors les éléments présents auront produit leurs chaleurs naturelles; mais il n'en est pas ainsi par la méthode des mélanges, le sel altéré, au moment de l'immersion, tend à reprendre sa composition première, et par sa combinaison aux éléments de l'eau il donne de la chaleur qui vient s'ajouter à la chaleur spécifique du sel étudié. Dans l'examen que nous allons faire, nous devons donc trouver des chaleurs atomiques plus fortes que celles données par le calcul, au lieu des nombres un peu inférieurs qu'on obtient ordinairement pour les corps sans action sur l'eau.

Les sulfates alcalins, dont la formule naturelle est bien certainement  $\text{SH O}^4 + \text{R}^2 \text{O}$ , étant réduits par un commencement de calcination à la formule  $\text{SO}^3 + \text{R}^2 \text{O}$ , ont pour chaleur atomique calculée  $\text{S} = 40$ ,  $\text{O}^3 = 60$ ,  $\text{R}^2 = 80$ ,  $\text{O} = 20$ , total 200.

Chaleurs atomiques trouvées par l'expérience : sulfate de potasse 207, sulfate de soude 206.

Sulfates  $\text{SO}^3 + \text{RO}$ . Chaleur atomique calculée :  $\text{SO}^3 = 100$ ,  $\text{R} = 40$ ,  $\text{O} = 20$ , total 160.

Chaleur atomique trouvée, sulfate de baryte 164, — de strontiane 164, — de plomb 165, — de chaux 168, — de magnésie 168.

En tenant compte de l'excédant de chaleur causé par l'immersion du sel altéré, tous ces nombres sont concordants.

Les borates, dont on formule l'acide par  $\text{B}^2 \text{O}^6$ , ou mieux par  $\text{BO}^3$ , sont pour nous des sels formés par l'acide borique  $\text{BH}$ ,  $\text{O}^4$ , mais qui perdent sous l'influence de la chaleur un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène; ils sont donc en tout comparables aux sul-

fates, et la proportion de bore B, doit posséder la même chaleur atomique que l'atome de soufre S.

Les borates  $\text{BO}^3 + \text{R}^2 \text{O}$  ont pour chaleur atomique calculée :  $\text{B} = 40$ ,  $\text{O}^3 = 60$ ,  $\text{R}^2 = 80$ ,  $\text{O} = 20$ , total 200.

Chaleur atomique trouvée par l'expérience : borate de potasse 219, borate de soude 212.

Borates  $\text{B}^2 \text{O}^6 + \text{R}^2 \text{O}$ . Chaleur atomique calculée :  $\text{B}^2 = 80$ ,  $\text{O}^6 = 120$ ,  $\text{R}^2 \text{O} = 100$ , total 300.

Trouvée : borate de potasse 321, borate de soude 300.

Borates  $\text{BO}^3 + \text{R}^2 \text{O}$ . Chaleur atomique calculée :  $\text{BO}^3 = 100$ ,  $\text{R} = 40$ ,  $\text{O} = 20$ , total 160.

Trouvée : borate de plomb 165.

Borates  $\text{B}^2 \text{O}^6 + \text{RO}$ . Chaleur atomique calculée :  $\text{B}^2 = 80$ ,  $\text{O}^6 = 120$ ,  $\text{RO} = 60$ , total 260.

Trouvée : bi-borate de plomb 259.

Le borate et le bi-borate de potasse offrent seuls une divergence notable entre les chaleurs calculées et les chaleurs trouvées; les autres concordent ou diffèrent peu; mais nous savons que les sels de potasse offrent constamment un excès de chaleur.

Comme le bore est l'un des corps dont l'atome est encore discuté, il convient d'examiner s'il doit être pris moitié de 272,30 en poids, comme on le fait généralement, ou du tiers et formant l'acide  $\text{BO}^2$ , mais le borate de soude et les deux borates de plomb, par leurs chaleurs spécifiques, indiquent que l'acide doit se formuler  $\text{BO}^3$  avec  $\text{B} = 40$  de chaleur atomique. L'atome de bore, comparé à un atome de soufre ou de carbone, doit donc être pris de 156,15 en poids, tel qu'il est admis par la plupart des chimistes.

Les silicates doivent être formulés, selon nous, comme les sulfates et les borates, et l'acide silicique soluble, qui se combine aux bases, doit avoir pour formule  $\text{Si H O}^4$ , tandis que l'acide modifié devient  $\text{Si O}^3$ , tel qu'on l'admet.

Le silicate de zircon, avec la formule  $\text{Zr}^2 \text{O}^3$ ,  $\text{Si O}^3$ , a donné par l'observation 248,46 de chaleur atomique; par le calcul nous trouvons  $\text{Zr}^2 = 80$ ,  $\text{O}^3 = 60$ ,  $\text{Si} = 40$ ,  $\text{O}^3 = 60$ , total 240.

Le cristal de roche, qui possède pour éléments  $\text{Si O}^3$ , donne par le calcul  $\text{Si} = 40$ ,  $\text{O}^3 = 60$ , total 100; et par l'observation 110,48.

Il serait à désirer que d'autres silicates, ayant des formules bien déterminées, soient soumis à l'observation.

Dans les nitrates soumis à l'expérience, l'acide azotique ou nitrique, dont la formule réelle est  $\text{Az H}^2 \text{O}^6$ , est ramené à la formule  $\text{Az H O}^5$  par l'action du feu, qui lui enlève  $\text{H O}$  sous la forme d'un atome d'eau. On suppose que le nitrate ainsi chauffé contient l'acide  $\text{Az O}^5$ , mais tout nous démontre que c'est une erreur. L'atome d'azote, de 175 en poids, possède évidemment une chaleur atomique = 40, et celle de l'acide nitrique dans les nitrates exige  $\text{Az H} = 80$ . Nous avons d'ailleurs constaté de l'hydrogène dans les nitrates préalablement chauffés à 200 degrés.

Les nitrates  $\text{Az H O}^5 + \text{R}^2 \text{O}$  ont pour chaleur atomique calculée :  $\text{Az} = 40$ ,  $\text{H} = 40$ ,  $\text{O}^5 = 100$ ,  $\text{R}^2 \text{O} = 100$ , total 280.

Chaleur atomique trouvée par l'expérience : nitrate de potasse 302, — de soude 297, — d'argent 505.

Les nitrates  $\text{Az H O}^5 + \text{RO}$  ont pour chaleur atomique calculée :  $\text{Az H} = 80$ ,  $\text{O}^5 = 100$ ,  $\text{RO} = 60$ , total 240.

Chaleur atomique trouvée : nitrate de baryte 248.

On voit qu'en laissant à l'acide un atome d'hydrogène sur deux qu'il possède à l'état normal, on reste encore au-dessous du chiffre de chaleur donné par l'expérience.

Les phosphates réduits à la formule  $\text{P}^2 \text{O}^5 + 2 \text{R}^2 \text{O}$  ont pour chaleur atomique calculée :  $\text{P}^2 = 80$ ,  $\text{O}^5 = 100$ ,  $2 \text{R}^2 \text{O} = 200$ , total 380.

Chaleur atomique trouvée : phosphate de potasse 596, phosphate de soude 382.

Phosphates  $\text{P}^2 \text{O}^5 + 2 \text{RO}$ . Chaleur atomique calculée :  $\text{P}^2 \text{O}^5 = 180$ ,  $2 \text{RO} = 120$ , total 300.

Trouvée : phosphate de plomb 502.

Méta-phosphates  $\text{P}^2 \text{O}^5 + \text{RO}$ . Chaleur atomique calculée :  $\text{P}^2 \text{O}^5 = 180$ ,  $\text{RO} = 60$ , total 240.

Trouvée : méta-phosphate de chaux 248.

Phosphates  $\text{P}^2 \text{O}^5 + 3 \text{RO}$ . Chaleur atomique calculée  $\text{P}^2 \text{O}^5 = 180$ ,  $3 \text{RO} = 180$ , total 360.

Trouvée : phosphate de plomb tribasique 597,96.

Sur cinq phosphates, la chaleur calculée en explique quatre. Pourquoi ce dernier diffère-t-il si notablement ? Nous avons lieu de

croire que le phosphate soumis à l'expérience était le phosphate naturel  $P^2 H, O^6 + 3 Pb O$ ; car, en ajoutant 60 pour un équivalent d'oxyde en plus au chiffre 502 du phosphate bi-basique, on obtient 562 pour chaleur atomique de  $P^2 O^5 + 3 RO$ . On peut donc prendre avec assurance  $P^2 = 80$  de chaleur atomique.

En considérant les chaleurs atomiques des sels comparés dans l'ensemble, on voit que les sulfates, les borates et les silicates de même formule possèdent des chaleurs atomiques semblables. Les acides sulfurique, borique et silicique sont donc comparables par leurs éléments, et le soufre, le bore et le silicium ont bien la même chaleur atomique  $= 40$ . Il en est de même des nitrates et des phosphates de même formule.

Les chromates naturels doivent être classés comme les sulfates et les borates dans les sels à acides doubles, l'acide  $Cr, H, O^4$  se réduisant comme les autres par la chaleur à  $Cr O^3$ . Alors la proportion  $Cr$ , dont le poids atomique est 528, doit être prise avec 40 de chaleur atomique.

Mais dans les chromates observés, nous croyons reconnaître que les sels sont restés intermédiaires entre les deux formules. Le chromate  $Cr H O^4 + KO$  doit posséder pour chaleur atomique d'après le calcul 260, puisque  $Cr=40, H=40, O^4=80, KO=100$ , et la chaleur spécifique observée 0,48505 donne, en la multipliant par 1550, 246 de chaleur atomique. Il en est de même pour le bichromate de potasse, et c'est par cette raison que nous ne rapportons pas ces observations.

Les arsénates se classent par les formules près des phosphates et des nitrates, et d'après les chaleurs atomiques observées sur les arsénates, on ne peut refuser à la grande proportion d'arsenic ayant 937,50 en poids, une chaleur atomique  $= 80$ ; mais l'arséniate de plomb observé ne nous paraît pas calculé avec le poids de la véritable formule; on le prend pour  $As^2 O^5 + 3 Pb O$ , et nous croyons que c'est sur le sel naturel  $As^2 H O^6 + 3 Pb O$ , qu'on a opéré. Ce sel naturel, comme le phosphate correspondant, a pour chaleur atomique calculée 420, et son poids  $5753 \times 0,07280$ , la chaleur spécifique observée, donne 417,59.

L'arséniate de potasse avec la formule  $As^2 O^5 + KO$ , ayant pour poids atomique 2027,50 et pour chaleur spécifique observée 0,45654,

donne pour produit 516,91 et sa chaleur atomique calculée est 500 ; mais l'excès de chaleur que donnent constamment les sels de potasse explique cette différence.

Nous n'avons pas comparé les chaleurs atomiques des oxydes libres, soumis à l'expérience, aux chaleurs calculées, en leur comptant 40 pour le radical et 20 pour chaque atome d'oxygène, par la raison que ces corps, pour la plupart, forment des combinaisons avec l'eau et donnent des chaleurs spécifiques chargées de la chaleur produite par l'union chimique ou la solidification de l'eau lorsqu'on opère par la méthode des mélanges ; mais il existe pourtant quelques oxydes, dont l'action est moindre sur l'eau, qui peuvent être étudiés ; tels sont les oxydes de zinc et de magnésie, dont la chaleur atomique calculée pour la formule  $RO$  est 60, et qui donnent 62 et 63 par l'expérience. Les oxydes d'aluminium naturels, connus sous les noms de corindon et de saphir, ayant la formule du sesquioxyde ou  $R^2O^3$ , nous offrent de l'intérêt en ce qu'ils peuvent confirmer par leurs chaleurs atomiques la détermination de l'aluminium. Voici les chiffres de l'observation :

Alumine (corindon) 0,49762. Poids 642,4. Produit. 126,87.

— (saphir) 0,21732. — 642,4. — 159,61.

La chaleur atomique calculée donne  $R^2 = 80$ ,  $O^3 = 60$ , total 140.

L'oxyde d'aluminium naturel, n'exerçant aucune action sur l'eau, confirme ainsi la détermination de l'aluminium, surtout par l'expérience sur le saphir. Le corindon, par une chaleur moindre, n'infirme pas le résultat, car il n'indique aucune autre chaleur atomique possible.

Parmi les métalloïdes, il nous reste à démontrer la chaleur atomique de l'hydrogène ; mais comme cet élément fait partie des acides doubles et triples, il sera facile de déterminer sa chaleur en soumettant les sels de ces acides à l'expérience avec leurs véritables formules. Nous avons même déjà la chaleur atomique du phosphate de plomb tribasique, et celle d'un arséniate de même formule, dans laquelle l'équivalent ou le grand atome d'hydrogène = 12,50 en poids, se trouve déterminé avec une chaleur atomique = 40, comme les autres métalloïdes en proportions simples, tels que le soufre, le

bore, le carbone, etc. Ce qui le prouve d'ailleurs, c'est qu'à l'état gazeux, l'hydrogène et l'oxygène, qui sont dans les mêmes rapports de poids et de volumes qu'à l'état solide, possèdent par la comparaison en volumes la même chaleur spécifique. Or, puisque l'oxygène, par son atome = 100 en poids, possède 20 de chaleur atomique, la quantité d'hydrogène = 6,25 en poids, et qui possède à l'état gazeux comme à l'état solide par combinaison le même volume que l'atome d'oxygène, doit avoir la même chaleur atomique, et l'équivalent qui pèse le double doit en avoir 40.

En nous fondant sur la chaleur atomique du grand atome d'hydrogène = 40, et sur celle de l'atome d'oxygène = 20, nous calculons, il y a dix ans, que la chaleur spécifique propre de l'eau s'obtenait en divisant 60, la somme des chaleurs atomiques, par 412,50, son poids, et cette chaleur spécifique calculée n'était que 0,5533, au lieu d'être 1,0000. Nous disions en conséquence qu'il fallait considérer la différence, soit 0,4667, comme une chaleur latente absorbée uniformément par l'eau de 1 à 100 degrés pour la gazéification.

Cette opinion fut considérée par M. Regnault comme mal fondée, mais depuis, M. Desains, ayant observé la chaleur spécifique de la glace, constata que la chaleur spécifique de l'eau solide est 0,513, nombre très-rapproché de 0,533, la chaleur spécifique obtenue par notre calcul. Nous avons donc raisonné juste, et l'expérience est venue le démontrer. La chaleur spécifique de l'eau liquide peut sans doute être prise telle qu'on la trouve pour mesure de comparaison, bien qu'en réalité la chaleur spécifique propre du composé soit confondue avec une chaleur latente; mais il conviendrait mieux de comparer les chaleurs spécifiques des corps solides aux chaleurs spécifiques de corps solides et inaltérables, tels que l'or ou le platine.

L'examen que nous avons fait des chaleurs atomiques des sels nous semble avoir mis hors de doute que la chaleur atomique de l'atome d'oxygène était 20, ou la moitié de la chaleur atomique de presque tous les autres atomes; mais nous nous sommes contentés d'énoncer ce fait dont il convient maintenant de rechercher la signification.

Si cette chaleur atomique, moitié moindre que celle des autres,



atomes était un fait isolé, on pourrait n'y voir qu'un résultat étrange faisant exception à la loi générale; mais nous avons déjà comparé l'oxygène, avec son poids convenu, aux atomes admis pour tous les métaux, par la capacité de saturation et démontré que la base métallique d'un protoxyde, prise pour cet atome, possédait deux fois la capacité de saturation de l'oxygène, de telle sorte qu'il fallait diviser par deux tous les poids atomiques admis pour avoir l'atome réel des métaux. Cette chaleur atomique moitié moindre n'est donc point un fait isolé, mais au contraire c'est la conséquence naturelle et le corollaire de notre première démonstration. Si l'atome admis du magnésium ou du calcium, comme l'atome d'or ou de platine, possède deux fois la capacité de saturation de l'atome d'oxygène pris pour type et deux fois sa chaleur spécifique, il faut bien reconnaître qu'on s'est trompé en croyant mesurer les atomes des métaux sur l'oxygène.

Le tableau que nous avons dressé de la détermination des métaux en atomes réels par la capacité de saturation est donc aussi en réalité le tableau de la détermination des atomes par la chaleur spécifique, sauf l'atome d'argent qui possède deux fois la chaleur spécifique et deux fois le volume des métaux de sa classe pour une capacité de saturation à peine égale à celle des atomes simples. Et tous les atomes réels, obtenus en divisant par deux les poids atomiques admis, qui sont portés dans la deuxième colonne, possèdent une chaleur atomique  $= 20$  comme l'atome d'oxygène, en même temps qu'ils lui sont comparables par la capacité de saturation. Par cette raison, nous nous abstenons de donner un tableau spécial de la détermination des métaux par la chaleur spécifique atomique.

L'examen que nous avons fait des corps oxiques, tels que le fluor, le chlore, le brome et l'iode dans leurs combinaisons solides et neutres, nous a fait voir que les proportions de ces corps admises comme équivalents possédaient une chaleur spécifique atomique  $= 80$ , et la demi-proportion désignée sous le nom d'atome 40. Si donc les corps de ce genre devaient être déterminés seulement par la chaleur spécifique, il faudrait diviser le poids de leurs proportions par 4 pour avoir l'atome ou équivalent réel; mais nous croyons que les équivalents de ces corps qui possèdent 80 de cha-

leur atomique, en s'unissant à deux atomes réels d'un métal, dont la somme de chaleur atomique est 40, donnent un composé neutre, et qu'alors, par la capacité de saturation, cette grande proportion ne vaut que deux atomes. Nous proposons donc, malgré la chaleur spécifique double, de prendre pour l'atome réel l'atome déterminé par Berzélius, ou la demi-proportion. Quant à l'azote, il faut prendre sa grande proportion pour un atome.

Nous allons voir qu'il en est de même pour les métalloïdes basiques par rapport à la signification de la chaleur spécifique.

L'hydrogène pris dans son équivalent = 12.50 en poids et possédant une chaleur spécifique atomique = 40, sature exactement un atome d'oxygène; il doit donc être pris ainsi pour un atome réel. Il en est de même d'un atome de carbone possédant la même chaleur atomique, ainsi que nous l'avons vérifié dans les carbonates, et donnant aussi un composé neutre avec un atome d'oxygène. Ce même atome de carbone forme le radical simple de l'acide carbonique dans lequel on trouve  $\text{CO}^2$ .

L'atome de soufre possède la même chaleur atomique et forme le radical simple de l'acide sulfureux. C'est donc un atome réel.

Le sélénium pris dans l'acide sélénieux  $\text{Se, O}^3$  forme le même radical simple; il doit posséder la même chaleur atomique et être considéré de même pour l'atome simple.

L'atome de phosphore, = 200 en poids, et celui de l'arsenic dont le poids est pris de 468,75, nous ont donné, dans l'étude de leurs sels, 40 de chaleur atomique. Il en est de même de l'atome de bore pris avec le poids 136.15, et de celui du silicium pesant 266.7; alors, d'après la considération que ces quantités forment des radicaux qu'on peut comparer à l'atome réel de soufre et de carbone, on doit les prendre ainsi pour des atomes bien déterminés.

Ainsi les métalloïdes oxiques et basiques semblent faire exception à la règle de détermination des atomes par la chaleur spécifique, en ce que, possédant 40 de chaleur atomique par proportion, ils n'équivalent, pour la capacité de saturation, qu'à un atome d'oxygène qui n'en possède que 20; et, comme nous ne cherchons pas les innovations, mais les vérités incontestables, nous conservons pour ces métalloïdes la détermination des atomes adoptés par Berzélius, en exceptant celles de l'hydrogène et de l'azote.

Quant aux dénominations d'équivalents donnés aux grandes proportions de fluor, de chlore, d'iode, de brome, de phosphore et d'arsenic, nous les considérons comme mauvaises, puisqu'avec ces poids tous ces corps équivalent réellement par la capacité de saturation à deux atomes d'oxygène. Le nom d'équivalent, nous le savons, a été donné aux quantités de chaque corps qui s'unissent habituellement, en mettant de côté toute théorie atomique, mais avec des atomes bien déterminés et des composés bien formulés, les atomes seuls peuvent figurer dans une formule chimique, puisque les atomes seuls sont des quantités mesurées en capacités égales. Que signifient des formules portant de simples rapports de poids atomiques, comme, par exemple, la formule de l'acide chlorhydrique :

$$1 \text{ équivalent de chlore} = 443.20$$

$$1 \text{ équivalent d'hydrogène} = 12.50$$

Cette formule donne simplement le rapport des poids de chlore et d'hydrogène qui se combinent et n'indique rien de plus à l'esprit; mais si l'on s'est rendu compte d'abord des affinités propres des corps élémentaires en les divisant en corps oxiques et en corps basiques, et qu'on les trouve ensuite réunis dans les formules des composés avec la désignation des équivalents ou atomes réels, comme :

$$2 \text{ atomes de chlore} = 443.20$$

$$1 \text{ atome d'hydrogène} = 12.50$$

on juge aussitôt que ce composé doit être un acide par la prédominance d'un atome de l'élément oxique.

Que nous ayons maintenant la formule du protochlorure de mercure en équivalents, nous avons encore :

$$1 \text{ équivalent de chlore,}$$

$$1 \text{ équivalent de mercure;}$$

et l'élève qui aura reconnu que le produit formé par  $\text{Cl H}$  est un acide, croira que le second doit être analogue; tandis qu'avec les atomes réels, voyant  $\text{Cl}^2 \text{ Hg}^2$ , il reconnaîtra à la seule inspection

de la formule que le composé est neutre, comme il a reconnu que le premier devait être un acide.

Qu'un protoxyde soit formulé par  $\text{Hg, O}$ , en équivalents comme en atomes ordinaires, c'est encore l'union de deux poids; mais qu'en atomes réels on trouve  $\text{Hg}^2, \text{O}$ , on voit que c'est un corps basique par la prédominance d'un atome de  $\text{Hg}$ , et il en est ainsi de toutes les formules. La vérité de la formule est incontestablement la base de la théorie chimique, et nous ne disons rien de trop en affirmant qu'il importe autant au chimiste de reconnaître la nature et la valeur des corps élémentaires qu'il associe, qu'au calculateur de savoir la valeur des chiffres qu'il emploie.

En résumé, nous concluons de cet examen : 1° Que la chaleur spécifique des corps composés est la moyenne des chaleurs spécifiques de leurs éléments;

2° Que les chaleurs spécifiques des corps élémentaires étudiées, soit directement sur les corps simples, soit indirectement dans les composés neutres et solides, conduisent en général aux mêmes atomes que la détermination par la capacité de saturation, l'exception ne concernant que les métalloïdes, et qu'ainsi, pour tous les métaux, la chaleur spécifique atomique étant 40 et correspondant à deux fois celle de l'atome d'oxygène = 20, doit ramener l'atome réel au chiffre obtenu en divisant les poids atomiques admis par deux, comme il est fait au tableau des déterminations par la capacité de saturation.

### CHAPITRE III.

Recherches sur les causes de la proportion définie. Découverte de la loi des volumes solides.

Les corps simples des deux genres qui jouissent de la propriété de s'unir en vertu de leurs affinités différentes et complémentaires l'une de l'autre, ne se bornent pas à la seule union qui neutralise leurs affinités, comme celle qui a lieu d'atome à atome, mais ils s'unissent aussi dans le rapport d'un atome à deux, réciproquement pour les deux genres, ce qui constitue déjà entre deux corps simples trois espèces d'unions possibles dans lesquelles figurent toujours des atomes entiers.

Il est évident que si les affinités des corps agissaient seules dans l'acte de la combinaison chimique, il n'en serait point ainsi, et que deux corps d'affinités différentes mis en présence en proportions très-variées, donneraient tous les degrés imaginables d'unions avant d'arriver à la neutralité.

Mais s'il y a une condition à l'union chimique des atomes, autre que l'affinité qui la commande, quelle est-elle ? ne peut-on pas la trouver par un examen attentif des propriétés de la matière qui les constitue ?

Les corps simples pondérables, considérés au point de vue chimique, jouissent des propriétés générales suivantes :

1° A l'état véritablement simple ils possèdent des affinités propres de deux genres, et nous considérons ces affinités comme les causes directes de l'union ; mais de plus ils sont pesants, et les poids de leurs atomes peuvent être déterminés relativement à l'un d'eux pris pour terme de comparaison pour son poids, sa capacité de saturation, et généralement pour sa chaleur spécifique ;

2° Les atomes, quelque petits qu'ils soient, puisqu'ils sont la substance du corps simple arrivé à la limite extrême de sa division, occupent un espace, et comme nous avons établi dans une étude précédente que les corps pesants devaient être primitivement solides<sup>1</sup>, nous devons considérer les atomes amenés à un état de solidité commun et occupant un espace que nous appellerons le volume atomique solide ;

3° Enfin l'atome solide normal occupant un espace a une forme quelconque sur laquelle nous nous abstenons de faire ici des conjectures.

Nous avons donc à examiner les atomes avec leurs poids, leurs volumes et leurs formes, afin de voir si l'union chimique produite par l'affinité peut être modifiée par ces conditions.

Les poids atomiques sont très-variés : sur cinquante corps déterminés en atomes, on trouve au moins 48 poids différents, et cependant, de l'hydrogène dont l'atome pèse 12,50 à l'osmium

<sup>1</sup> Les états liquides et gazeux devant être considérés comme des états-moyens résultant de l'union des corps solides avec les corps étherés, qui sont l'éthérile, l'électrile et le calorique.

qui pèse 4244,20, tous les corps forment des combinaisons simples ou multiples en proportions définies à peu près analogues. Le poids atomique le plus élevé, s'il peut quelquefois retarder les effets de l'affinité, ne peut pas la modifier et donner à la combinaison ces temps d'arrêts fixes qui constituent les composés formés d'atomes entiers en deçà et au delà du point de saturation.

Que peut-on penser de l'influence du volume atomique et de celle de la forme des atomes? ce sont les deux questions qui nous restent à examiner.

Nous ne connaissons pas encore les volumes relatifs des atomes pris à l'état solide ni les formes qu'on peut leur attribuer; mais pour juger s'il y a utilité de rechercher ces propriétés physiques des corps élémentaires, nous pouvons faire les suppositions les plus favorables à l'influence. Admettons donc que les atomes à l'état solide normal possèdent tous le même volume, ou un petit nombre de volumes multiples les uns des autres, et que leurs formes sont celles d'un cristal du système régulier, comme le cube, l'octaèdre, etc. Dans ces conditions, peut-on concevoir que les combinaisons chimiques puissent se faire entre les atomes dans un rapport simple ou dans des rapports multiples très-limités?

Cela se conçoit parfaitement pour les corps qui prennent l'état solide en se combinant; car si les éléments mis en présence sont dans le rapport simple d'atomes, et que les atomes aient le même volume et la même forme, soit le cube, les affinités des deux genres détermineront l'union par une simple superposition d'un atome basique à un atome oxique dans tous les sens, de manière à ce que les six faces d'un atome basique soient recouvertes de six atomes oxiques, et *vice versa*. Supposons que nous ayons affaire à un deutoxyde métallique que nous formulons par  $M^2 O^2$ , le métal étant représenté en atomes réels par  $M^2$ , nous aurons dans une tranche de ce deutoxyde un véritable échiquier si l'oxygène et le métal sont représentés par des couleurs différentes (fig. 1).

Maintenant que le métal soit à l'état de protoxyde  $M^2 O$ , toujours avec les atomes volumes supposés, et que l'oxygène soit représenté par la couleur noire, il y aura nécessairement un autre ordre d'arrangement qu'on peut représenter dans la tranche suivante (fig. 2) : les atomes de métal, qui sont les carrés blancs, sont

réunis par deux, et chacun d'eux, sur trois faces, touche à trois atomes d'oxygène, tandis que l'atome d'oxygène posé sur deux atomes de métal et surmonté de deux autres atomes est accompagné encore d'un atome sur chacun de ses côtés, ce qui le place entre six atomes métalliques pour quatre de ses faces.

Fig. 1.

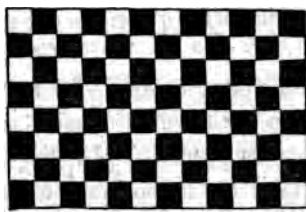
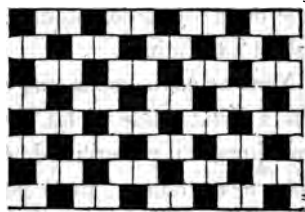


Fig. 2.



Nous ne voulons pas nous arrêter à chercher combien il y aurait de sortes d'arrangements possibles en changeant l'ordre ou les formes des atomes dans ces deux espèces d'unions; il nous suffit de savoir en ce moment que les atomes, si on leur suppose l'égalité de volume et une forme commune représentant un cristal du système régulier, satisferont en même temps aux conditions d'union dans le rapport simple d'atomes, et dans le rapport de un à deux en exigeant dans l'un et l'autre cas un arrangement géométrique.

Dans l'union d'atomes ayant des volumes et des formes diverses dues au hasard et très variées, on peut concevoir un poids atomique dû à la puissance des affinités entièrement satisfaites; en effet, deux corps d'affinités différentes peuvent, par l'acte même de la combinaison, donner naissance à un composé neutre, qui se sépare du milieu dans lequel il s'est formé en y laissant l'excédant de matière de l'un ou l'autre genre qui se trouvait en excès. Mais qu'on essaye, dans de semblables conditions, de se rendre compte de la combinaison multiple, on ne trouve que ténèbres; l'affinité n'a qu'une mesure, c'est la neutralité, et livrée à elle-même, il est évident qu'elle passerait par tous les degrés de saturation sans s'arrêter davantage à moitié chemin qu'au quart ou au huitième.

C'est donc seulement dans notre supposition d'atomes à volumes réguliers qu'on arrive à concevoir un temps d'arrêt possible à moitié

route de la saturation ; il y a là un arrangement possible, ainsi, nous l'avons montré, entre deux atomes d'un métal quelconque et un atome d'oxygène, chaque atome d'oxygène se plaçant entre deux atomes basiques par la puissance des affinités, et ces atomes composés se superposant de la manière qui satisfait le mieux tout à la fois à l'affinité des deux corps et à l'arrangement symétrique.

Si l'on suppose l'union d'un atome basique à deux atomes oxygènes, pour produire un acide, il en est de même dans l'arrangement possible des atomes que pour un protoxyde. Quant aux combinaisons de 3 atomes d'un genre à 4 atome de l'autre genre, et à celles de 5 à 2, nous ne nous en occuperons pas, attendu que nous croyons qu'elles n'existent pas réellement dans cet ordre.

Il est vrai que nous ne pouvons pas supposer que les atomes solides avec des formes cristallines existent avec ces conditions physiques quand il y a transformation des corps en liquides et en gaz au moment de l'union chimique, non sans doute ; mais comment s'obtiennent les produits de cette union ? Si ce sont des corps gazeux qui y donnent naissance, le produit est ordinairement ramené à l'état liquide ou à l'état solide. Si ce sont des corps dissous ou liquéfiés, le produit est obtenu à l'état solide par précipitation ou par cristallisation. Il peut y avoir des exceptions, mais le fait général est celui de la condensation ou de la solidification, et cela nous suffit.

Bertholet a dit que les proportions chimiques n'étaient réellement définies que quand les corps étaient ramenés à certains volumes par la condensation, la précipitation ou la cristallisation, et quoiqu'il ait raisonné à un autre point de vue, son opinion, qui appuie la nôtre, mérite d'être citée.

Nous concevons donc que les composés solides, qui se forment par l'union des corps dissous, ne doivent prendre le rapport simple d'atomes que par la solidification, c'est-à-dire au moment où les atomes reprennent leurs formes avec l'arrangement géométrique possible, et que ceux qui ne peuvent entrer, soit dans la combinaison de 4 à 1, soit dans la combinaison de 1 à 2, sont chassés et ne peuvent participer à l'union définitive.

De ces considérations nous concluons qu'il y a lieu de rechercher



Abord les volumes relatifs des atomes qui n'ont été jusqu'ici considérés qu'en poids, ou en volumes spécifiques inexacts.

Recherche des volumes relatifs des atomes considérés à l'état solide dans les composés neutres.

#### CHOIX DE LA MÉTHODE. PREMIÈRE DÉTERMINATION.

Pour déterminer les volumes solides des atomes, il faut avant tout savoir où trouver les corps véritablement simples. On s'est imaginé jusqu'ici que les corps comburants et combustibles étaient les corps élémentaires dégagés de toute union, et on a étudié leurs volumes comme on avait étudié leurs poids; mais nous avons démontré que ces prétendus corps simples étaient des composés formés par l'union d'un élément pondérable d'un genre avec un élément impondérable de l'autre genre, ou des composés mixtes ayant le poids du corps simple, mais en différant notablement par les propriétés comme par les volumes, et le travail, ainsi fait pour un nombre de corps très-limité, devient alors sans application possible.

En réalité, lorsqu'en 1843 je me suis occupé à rechercher les volumes des corps élémentaires pris à l'état solide, dans la pensée d'expliquer la combinaison en proportions multiples, j'ignorais les travaux de M. Hermann Kopp sur les volumes spécifiques des atomes. Je n'en eus connaissance plus tard que par l'ouvrage de M. Becquerel *sur les questions de physique ayant des rapports avec la chimie*, et ce fut sans doute un bonheur pour moi, car j'aurais pu adopter son mode de détermination, tout en ne l'appliquant qu'aux corps ramenés à leurs véritables volumes, et je ne serais sans doute pas arrivé à des résultats aussi positifs que ceux que j'ai obtenus.

M. Hermann Kopp, comme plusieurs autres physiciens qui l'ont précédé dans ces recherches, pour déterminer les volumes spécifiques des corps élémentaires solides, divise le poids atomique par la densité observée, et le produit devient le volume spécifique; mais ces corps, considérés comme simples, possèdent des volumes presque toujours plus grands que ceux des corps simples véritables, ce qui constitue une erreur dans l'application de la méthode. Il y a de plus, que les densités observées diffèrent généralement selon les

observateurs, et ne peuvent être considérées alors que comme une approximation de la densité réelle; si donc cette approximation est prise pour base de la détermination, il doit en résulter de nombreuses inexactitudes.

Tels étaient les inconvénients dans lesquels j'aurais pu tomber, si, partant d'une idée théorique, je ne m'étais créé une méthode moi-même en voulant essayer de ramener les corps élémentaires à un volume atomique unique ou multiple simple d'un petit nombre. Dans cette pensée, je me mis à chercher des nombres très-simples pour en faire les communs diviseurs de toutes les proportions atomiques, en notant le produit comme une densité calculée qui devait être mise à l'épreuve jusqu'à ce que je pusse ainsi expliquer la densité de tous les sels neutres bien déterminés.

Je m'aperçus bientôt que les poids atomiques étant dans l'ordre des centaines, parce que l'oxygène, terme de comparaison, est pris = 100, et les densités dans l'ordre des unités, la densité de l'eau étant prise pour 1,00, il me fallait en premier lieu diviser par 10 les poids atomiques, pour les diviser ensuite par les nombres très-simples que je leur trouvais pour volumes. C'est ainsi que j'essayai le nombre 6, après plusieurs autres chiffres, pour trouver une densité calculée raisonnable au zinc, au rhodium, au palladium, au platine et à l'or, et satisfait des densités calculées qui m'étaient ainsi données, je divisai de même par 6 le poids du calcium, du carbone, et enfin celui de l'oxygène par 3, attendu qu'il représentait l'atome simple par sa capacité de saturation et sa chaleur atomique, quand l'atome ordinaire d'un métal en représentait deux; c'est ainsi que je trouvai les densités calculées suivantes :

	Poids atomiques.	Diviseurs.	Densités calculées.	Densités observées.
Zinc. . . . .	40,66	6	6,77	6,86
Rhodium. . . .	63,24	6	10,57	10,60
Palladium. . . .	66,52	6	11,08	11,50
Platine. . . . .	123,20	6	20,53	20,98
Or. . . . .	122,78	6	20,49	19,50
Calcium. . . . .	25,00	6	4,16	
Carbone. . . . .	7,50	6	1,25	
Oxygène solide. .	10,00	3	3,33	

Chaque détermination de volume était aussitôt mise à l'épreuve en la faisant servir à l'explication des volumes et des densités des sels neutres, considérés par nous comme les seuls corps dans lesquels les éléments reviennent à leurs volumes primitifs.

C'est ainsi que trouvant dans ces corps simples tous les éléments du carbonate de zinc, je le formulai de la manière suivante, en donnant aux atomes leur valeur réelle :

Zn <sup>2</sup> .	Poids	406,6	=	6 volumes.
O.	—	400,	=	5 vol.
C.	—	75,	=	6 vol.
O <sup>2</sup> .	—	200,	=	6 vol.

Poids total, 781,6 pour 24 volumes.

En divisant le poids 781,6 par 40, c'est-à-dire en avançant la virgule d'un chiffre vers la gauche, ce qui donne 78,16, et opérant la division par 24 volumes, j'obtins pour densité calculée 3,72.

La densité est 3,60 à 3,80 par l'observation. Il y avait donc explication des volumes atomiques des trois éléments du carbonate de zinc.

Il en fut de même pour le carbonate de chaux.

Ca <sup>2</sup> .	Poids	250	=	6 volumes.
O.	—	400	=	5 vol.
C.	—	75	=	6 vol.
O <sup>2</sup> .	—	200	=	6 vol.

Poids total, 625 pour 24 volumes.

Le poids 62,5 divisé par 24, donne, pour la densité calculée, 2,97.

Densité observée, sur l'arragonite, 3, Beudant; 2,946, Thenard.

L'accord étant encore parfait entre les densités calculées et observées, j'étais donc bien sur la voie de la détermination des volumes atomiques.

On voit que dans ces déterminations la densité observée n'engendre pas les volumes, et qu'elle sert seulement à les contrôler.

J'étais parti d'une idée théorique qui réclamait des volumes exprimés par des nombres simples, et je suivais cette recherche en ce sens. Déjà, dans les formules de ces deux carbonates, on voit ce que sont les oxydes et les acides considérés en volumes. Les oxydes de zinc et de calcium se présentent avec 9 volumes spécifiques, et l'acide carbonique avec 12 volumes, dont 6 pour le carbone et 6 pour l'oxygène.

Nous appuyant de cette connaissance, nous pouvions chercher à reconnaître les volumes atomiques d'autres métaux. Mais dans le carbonate de cadmium nous trouvâmes que le poids total 107,18, divisé par 21, donne 5,10 pour densité calculée, nombre qui n'est point en accord avec la densité moyenne observée, qui est 4,42 à 4,49. Il fallait donc que l'atome de cadmium eût un volume plus grand que ceux des métaux examinés, et pour avoir l'approximation de ce volume, il nous fallut diviser 107,18 par la densité moyenne observée, 4,45; ce qui nous donna le chiffre 24,08, dont nous fîmes 24, en concluant que l'atome de cadmium devait avoir 9 volumes.

En effet, si l'on prend :

Cd <sup>2</sup> .	Poids	696,80	=	9 volumes.
O.	—	100,	=	3 vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275,	=	12 vol.

On a le poids total 1071,80 pour 24 volumes.

Densité calculée 4,6; densité observée 4,42, Herapath; 4,49, Karsten.

En continuant, il nous fut facile de reconnaître que les carbonates de baryte et de strontiane s'expliquent également en donnant au barium et au strontium 9 volumes spécifiques par atome.

Exemple :

Carbonate de baryte.

Ba <sup>2</sup> .	Poids	858	=	9 volumes.
O.	—	100	=	3 vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	12 vol.
<hr/>				
Poids total,	1235		pour	24 volumes.

Densité calculée 5,45, — observée 5, Persoz.

Il fallut donc admettre que le volume atomique n'était point unique, mais ces nombres 6 et 9 étaient du moins en rapports simples, ayant le nombre 3 pour multiple commun.

Il nous restait encore des carbonates à examiner, entre autres les carbonates de fer et de manganèse, et les densités de ceux-ci ne s'expliquaient ni par 24 volumes ni par 21. Les métaux formant la base des oxydes ne pouvaient donc avoir pour volumes atomiques ni 9 ni 6 volumes, et par tâtonnement, nous vîmes qu'il fallait prendre le double atome de fer et de manganèse pour la moitié de 9, ou pour 4 1/2 volumes; ce nombre, exprimant un rapport, devant être considéré comme l'expression d'un nombre entier, puisqu'il suffit de doubler les nombres pour avoir les rapports en nombres entiers, comme 9, 12 et 18, ou, ce qui vaut mieux, de les diminuer d'un tiers, ce qui les ramène aux nombres simples 3, 4 et 6; nous pouvons donc prendre le volume 4 1/2 pour vérifier le volume du double atome de fer et de manganèse, puisqu'il est produit en divisant les poids atomiques de ces métaux par leur densité de combinaison.

Formule du carbonate de fer en volumes.

Fe <sup>2</sup> .	Poids	550	=	4 1/2	volumes.
O.	—	100	=	3	vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	12	vol.
Poids total,		725	pour	19,5	volumes.

La division de 72,5 par 19,5 donne pour la densité calculée 3,71. La densité observée est 3,60 à 3,80.

Carbonate de manganèse.

Mg <sup>2</sup> .	Poids	544,7	=	4 1/2	volumes.
O.	—	100	=	3	vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	12	vol.
Poids total,		719,7	pour	19,5	volumes.

La division de 71,97 par 19,5 donne pour densité calculée 3,69. Densité observée 3,59 à 3,55, Mohs.

De cet examen résultait donc un troisième volume atomique à ajouter aux deux autres.

Les sels de plomb et de bismuth nous firent aussi croire un instant à un volume atomique = 42, et ceux d'aluminium natif et de chlorure à un autre = 3; nous adoptâmes comme très-probable que tous les corps se divisaient en cinq séries, dont les proportions de deux atomes possédaient des rapports de volumes à l'état solide de combinaison, comme 3, 4 1/2, 6, 9 et 42. Le chlore, l'iode, le brome et le potassium faisant seuls exception. A part donc quatre corps dont la simplicité pouvait être mise en doute, tous les autres corps élémentaires s'unissant avec 30 poids différents, prenaient, en se combinant, l'un de ces volumes multiples notés plus haut.

C'était sans nul doute un point fort important d'éclaircir que cette démonstration des combinaisons en volumes solides simples ou multiples simples les uns des autres, et nous étions déjà fondé à nous croire sur la voie de la découverte de la loi qui préside aux combinaisons et détermine les proportions définies.

Dix années se sont écoulées depuis, et nous avons eu bien des fois l'occasion de mettre à l'épreuve cette loi des volumes solides en lui demandant l'explication de toutes les densités des composés solides bien déterminés que nous avons eu à notre disposition.

Les résultats ont été non-seulement sa confirmation en principe, mais nous avons vu que, comme toute loi réelle, elle se simplifiait merveilleusement. Des cinq séries de volumes, nous sommes revenus à trois. Ainsi maintenant nous proclamons que les corps élémentaires, qu'ils soient à l'état de liberté, solides, liquides ou gazeux, qu'ils pèsent comme l'hydrogène 42,56 par atome, ou comme l'or 4227,80, reviennent dans les combinaisons neutres et solides à des volumes atomiques qui sont entre eux comme 4 1/2, 6 et 9, ou si on l'aime mieux, comme 3, 4 et 6, car ces nombres plus simples expriment le même rapport.

Nous adoptons maintenant ce dernier rapport des volumes en nombres entiers très-simples, et qui peuvent facilement entrer dans les formules et se fixer dans la mémoire. Il en résultera toutefois un peu plus de travail pour certaines recherches; ainsi, pour obtenir la densité calculée d'un métal, soit le cadmium, dont le poids est 696,8, nous divisons 69,68 par le nombre 9 représentant le volume,

et nous avons au quotient la densité calculée 7,74, tandis qu'en divisant par 6, le nouveau volume atomique, nous obtenons 14,61, nombre trop fort d'un tiers; il ne faudra donc pas diviser par le volume tel qu'il est exprimé, mais l'augmenter toujours de moitié avant de l'employer comme diviseur, et dire :  $6 + 3 = 9$ ,  $4 + 2 = 6$ ,  $3 + 1,5 = 4,5$ .

Lorsqu'on voudra chercher le volume par la densité, on divisera également le poids par la densité augmentée d'un tiers, ou, ce qui est plus simple, on divisera par la densité observée, et le nombre obtenu devra être diminué d'un tiers pour exprimer le volume atomique. Ainsi, soit le carbonate de chaux, dont le poids atomique ramené au dixième est 62,5 et la densité connue 2,97, on obtiendra au quotient le nombre 24, dont il faudra ôter 7 pour obtenir 14 volumes, qui résultent de 4 volumes de carbone, 4 de calcium et 6 d'oxygène.

#### Loi des volumes solides, développements.

La loi des volumes solides est d'une grande simplicité, et les corps élémentaires qui se combinent constamment avec leurs affinités propres, comme l'oxygène et les métaux, dont nous venons de déterminer les volumes dans un petit nombre de composés, n'offrent pas de difficultés dans leurs déterminations; mais il existe un assez grand nombre de métalloïdes et de métaux qui, par suite de leur union à l'élément impondérable oxique, l'électrile, possèdent des volumes secondaires qu'ils portent dans leurs combinaisons avec les bases, en jouant le rôle d'un corps oxique.

Ces corps ainsi étudiés possèdent en général un tiers plus de volumes qu'avec leurs affinités propres; il faut donc, pour avoir leurs volumes primitifs et le maximum de leur densité, les suivre dans les combinaisons neutres où ils entrent après avoir subi la combustion par un corps comburant, ordinairement par le gaz oxygène.

Nous allons passer les corps élémentaires en revue et les examiner dans leurs différents états, en commençant par les métalloïdes.

SOUFRE.

Nous connaissons le soufre sous deux états bien distincts :

1° Le soufre oxique, jouant le rôle d'acide vis-à-vis des corps basiques, tel est le soufre libre.

2° Le soufre basique, et formant comme tel la base des acides sulfureux, sulfurique, etc.

On constate le volume atomique du soufre oxique dans les sulfures métalliques ; il y joue le rôle d'acide, tandis que le métal avec lequel il est combiné joue le rôle de base. Nous allons faire voir par quelques exemples que son atome possède 6 volumes dans les sulfures, tandis qu'il revient à 4 dans son état basique naturel.

Sulfure de fer,  $\text{Fe}^2 \text{S}$ .

$\text{Fe}^2$ .	Poids	350	=	5 volumes.
S.	—	200	=	6 vol.
Poids total,		550	pour	9 volumes.

Le poids réduit au 10°, et divisé par le chiffre du volume augmenté de moitié, ou 15,5, produit la densité calculée 4,07. La densité observée est 4,10.

Sulfure de manganèse,  $\text{Mn}^2 \text{S}$ .

$\text{Mn}^2$	Poids	544,70	=	5 volumes.
S.	—	200	=	6 vol.
Poids total,		544,70	pour	9 volumes.

Ou 54,47 à diviser par 15,5.

Densité calculée 4,05. — observée 5,95, Beudant.

Sulfure d'étain,  $\text{Sn}^2 \text{S}$ .

$\text{Sn}^2$ .	Poids	755,50	=	6 volumes.
S	—	200	=	6 vol.
Poids total		955,50	pour	12 volumes.

Ou 95,55 à diviser par 18.

Densité calculée 5,20. — observée 5,26, Boullay.



Sulfure de zinc,  $\text{Zn}^2 \text{S}$ .

$\text{Zn}^2$	Poids	406,6	=	4	volumes.
S.	—	200	=	6	vol.

Poids total 606,6 pour 10 volumes.

Ou 60,66 à diviser par 15.

Densité calculée 4,04. — observée 4,16.

Dans les polysulfures, le premier atome de soufre possède 6 volumes et les autres 4. Exemple :

Sulfure de molybdène,  $\text{Mo}^3 \text{S}^2$ .

$\text{Mo}^2$ .	Poids	598,52	=	4	volumes.
$\text{S}^2$ .	—	400	=	6 + 4 = 10	vol.

Poids total, 998,52 pour 14 volumes.

Ou 99,852 à diviser par 21.

Densité calculée 4,75. — observée 4,73.

Dans les sulfides (sulfures qui peuvent se combiner aux bases), chaque atome réel de métal est en outre augmenté d'un volume.

Exemple :

Sulfure d'antimoine  $\text{Sb}^4 \text{S}^3$ .

$\text{Sb}^4$	Poids	1613	=	12 + 4 = 16	volumes.
$\text{S}^2$	—	400	=	12	vol.
S	—	200	=	4	vol.

Poids total, 2213 pour 32 volumes.

Ou 221,3 à diviser par 48.

Densité calculée 4,61. — observée 4,62, Regnault.

Le soufre, avec les 6 volumes qu'il porte dans les sulfures, peut être considéré comme un acide par l'électrile, que nous formulons par  $\text{S El}^2$ ; son affinité oxique et son volume augmenté d'un tiers, sans aucune variation de poids, atteste cette combinaison mixte. Le soufre libre, si l'on en juge par sa densité, qui est 2,05, est au même état, car avec 4 volumes sa densité serait 5,35.

Le soufre basique se trouve dans les sulfites et les sulfates neutres.

L'acide sulfureux, qui s'obtient par la combustion du soufre dans l'air, est formé par un atome de soufre et deux atomes d'oxygène, et le volume et de cet acide dans les sulfites neutres est le suivant :

S.	Poids	200	=	4 vol.	} 8 vol.
O <sup>2</sup>	—	200	=	4 vol.	

Nous avons vu déjà que l'acide carbonique était aussi formé par :

C	Poids	75	=	4 vol.	} 8 vol.
O <sup>2</sup>	—	200	=	4 vol.	

Et il en est ainsi de la plupart des acides simples, au nombre desquels nous plaçons l'acide hydrique, qu'on a désigné jusqu'ici sous le nom de deutoxyde d'hydrogène.

Mais nous allons trouver le volume du soufre basique dans les sulfites et dans les sulfates.

Sulfite de soude basique cristallisé.

2 Na <sup>+</sup> O.	Poids	774,4	=	20 volumes.
SO <sup>2</sup> .	—	400	=	8 vol.
10 HO.	—	1125	=	60 vol.

Poids total, 2299,4 pour 88 volumes.

Densité calculée 4,74. — observée 4,70.

Dans ce sel il est évident que ~~l'atome~~ l'atome de soufre possède quatre volumes.

La composition élémentaire de l'acide sulfurique diffère de celle des acides précédents. On a prétendu jusqu'ici lui donner pour formule théorique S O<sup>3</sup>, mais à l'état de liberté il ne peut être ramené à cette formule; il est toujours formé des deux atomes basiques SH, et de quatre atomes d'oxygène, et pour lui donner la formule S O<sup>3</sup> on est obligé de dire qu'il possède un atome d'eau essentiel H O. A l'état de combinaison, il peut être ramené à la formule S O<sup>3</sup> en chauffant certains sulfates à une température qui détermine la séparation de deux atomes de ses éléments essentiels; savoir : 4 atome d'hydrogène et 1 atome d'oxygène qui forment un équivalent d'eau au moment de se dégager; on obtient enfin de ces sulfates

calcinés un acide dit anhydre, mais l'acide dans ces deux cas est évidemment altéré. En conséquence, nous adoptons pour formule de l'acide sulfurique celle qu'il possède à l'état de liberté dans son plus grand état de concentration et dans les sulfates desséchés sans altération. L'acide sulfurique  $\text{SHO}^4$ , qu'on le remarque bien, est absolument la réunion de l'acide sulfureux  $\text{SO}^2$  et de l'acide hydrique (ou hydreux)  $\text{HO}^2$ , et ce n'est pas théoriquement seulement qu'on peut le démontrer, car la réunion de l'acide sulfureux à l'eau oxygénée forme de l'acide sulfurique de toute pièce, tout le monde le sait. Il ne faut pas toutefois considérer cet acide double comme un mélange, car il possède des propriétés tout autres que celles des acides qu'il représente. On lui trouve d'ailleurs dans les sulfates naturels, ou simplement desséchés sans altération, les éléments que nous indiquons.

Volumes solides de l'acide sulfurique combiné.

S.	Poids	200	=	4 volumes.
H.	—	12,50	=	4 vol.
O <sup>4</sup> .	—	400	=	8 vol.

Poids total, 612,50 pour 16 volumes.

Et la densité à l'état solide, calculée en divisant 61,250 par 24, est de 2,55.

C'est en effet avec 612,50 et 16 volumes qu'on explique les densités et les volumes des sulfates.

Sulfate de zinc.

Zn <sup>2</sup> O.	Poids	506,60	=	6 volumes.
$\text{SHO}^4$ .	—	612,50	=	16 vol.

Poids total, 1119,11 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,39, — observée 5,40.

La densité observée 5,40 est considérée par les minéralogistes comme celle du sulfate anhydre, ayant pour formule  $\text{Zn O} + \text{SO}^2$ ; mais selon nous il n'en est point ainsi, et la formule que nous donnons nous paraît être la véritable pour le sel desséché à la température de 400 degrés. La synthèse suivante nous semble en donner la

preuve : nous avons mis dans un petit ballon 15 grammes de zinc pur en grenaille et 40 grammes 75 centigrammes d'acide sulfurique étendu d'eau ; après une réaction suffisamment prolongée, la liqueur a été concentrée sur le zinc non dissous, et après dessiccation complète et longtemps prolongée à 100 degrés, le produit pesait net 26 grammes 50 centigrammes ; la grenaille de zinc non dissoute, lavée et séchée, pesait 8 grammes 40 centigrammes. Il y avait donc 48 grammes 10 centigrammes de sulfate de zinc obtenu avec 6 grammes 60 centigrammes de zinc. Or, on sait que 6,60 grammes de zinc prennent, pour passer à l'état de protoxyde, 1,62 d'oxygène, et que cet oxyde, pour se transformer en sulfate, exige 9 grammes 94 centigrammes d'acide sulfurique  $\text{SHO}^4$ . Si donc cet acide existe dans le sel desséché, ces nombres doivent donner le poids du sulfate obtenu ; en effet, les trois nombres 6,60, 1,62 et 9,94, donnent le nombre théorique 48 grammes 16 centigrammes, et le poids du sulfate de zinc obtenu est 48 grammes 10 centigrammes.

Si l'acide sulfurique contenu dans ce sulfate desséché avait la formule  $\text{SO}^3$ , au lieu de 9 grammes 94 centigrammes d'acide, il n'en faudrait compter que 8 grammes 41 centigrammes, et le poids théorique pour 6 grammes 60 centigrammes de zinc serait 46 gram. 33 centigr., nombre qui ne s'accorde pas avec le poids du sulfate obtenu.

Comme confirmation de la parfaite dessiccation du sulfate, nous avons d'ailleurs cherché son poids spécifique qui s'est trouvé être 3,42 en moyenne ; la densité du sel dit anhydre a été trouvée par Karsten et d'autres naturalistes, de 3,40, donc le sel obtenu dans notre synthèse était bien celui qu'on considère comme formé de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}^3$ , et dont la vraie formule est  $\text{Zn}^2\text{O}$ ,  $\text{SHO}^4$ . Les autres sulfates desséchés sans altération contiennent évidemment l'acide sulfurique  $\text{SHO}^4$  avec 16 volumes.

Sulfate de chaux  $\text{Ca}^2\text{O} + \text{SHO}^4$ .

$\text{Ca}^2\text{O}$ . Poids 550 = 6 volumes.

$\text{SHO}^4$  — 612,50 = 16 vol.

Poids total 962,50 pour 22 volumes.

Ou 96,250 à diviser par 55.

Densité calculée 2,91. — observée 2,95, Kasten. 2,96, Neumann. 2,90 sur l'analyse.

Sulfate de chaux cristallisé,  $\text{Ca}^2\text{O}, \text{SHO}^2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Par l'examen de ce sulfate nous allons vérifier si le volume solide de  $\text{H}_2\text{O}$ , ou de l'atome d'eau, est bien 6, dans 4 pour l'hydrogène et 2 pour l'oxygène.

$\text{Ca}^2\text{O}$ .	Poids	550	=	6 volumes.
$\text{SHL O}^2$ .	—	612,50	=	16 vol.
$2 \text{H}_2\text{O}$ .	—	225	=	12 vol.

Poids total, 1187,50 pour 34 volumes.

Ou 118,75 à diviser par 34,

Densité calculée 2,528. — observée 2,53. Boussing.

Sulfate de cuivre,  $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SHO}^2$ .

$\text{Cu}^2$ .	Poids	595,60	=	5 volumes.
$\text{O}$ .	—	100	=	2 vol.
$\text{SHO}^2$ .	—	612,50	=	16 vol.

Poids total, 1108,19 pour 21 volumes.

Ou 110,819 à diviser par 31,5.

Densité calculée 3,518. — observée 3,53, Kasten.

Sulfate de cuivre cristallisé,  $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SHO}^2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cu}^2\text{O}, \text{SHO}^2$ .	Poids	1108,19	=	21 volumes.
$5 \text{H}_2\text{O}$	—	362,50	=	30 vol.

Poids total, 1670,69 pour 51 volumes.

Ou 167,069 à diviser par 51 + 25,5 = 76,5.

Densité calculée 2,18. — observée 2,19.

L'eau solidifiée par combinaison possède donc bien 6 volumes par atome, tandis que l'eau liquide possède pour volume calculé 11,250 divisé par 1,5 = 7,5, ou 7 vol. 1,2 par atome.

Nous continuons l'examen de quelques sulfates comme démonstration des 16 volumes de l'acide sulfurique et en même temps pour vérifier les volumes atomiques de quelques éléments basiques.

Sulfate de magnésie,  $Mg^2O, SHO^4$ .

$Mg^2$ .	Poids	458	=	4 volumes.
O.	—	400	=	2 vol.
$SHO^4$	—	642,50	=	16 vol.

Poids total, 870,50 pour 22 volumes.

Ou 87,05 à diviser par 53.

Densité calculée 2,63. — observée 2,64, Karsten.

Sulfate de magnésie cristallisé,  $Mg^2O, SHO^4 + 7HO$ .

$Mg^2O, SHO^4$	Poids	870,50	=	22 volumes.
7 HO	—	787,50	=	42 vol.

Poids total, 1658,00 pour 64 volumes.

Ou 165,8 à diviser par 64 + 52 = 96.

Densité calculée 1,73. — observée 1,66, Beudant; 1,75, Persoz.

Sulfate d'argent,  $Ag^4O, SHO^4$ .

$Ag^4$	Poids	1550	=	8 volumes.
O.	—	400	=	2 vol.
$SHO^4$	—	642,50	=	16 vol.

Poids total, 2062,50 pour 26 volumes.

206,25 divisé par 59 donne pour densité calculée 5,99. — observée 5,54. Karsten.

Sulfate de soude,  $Na^4O, SHO^4$ .

$Na^4$	Poids	287,2	=	8 volumes.
O	—	400	=	2 vol.
$SHO^4$	—	642,5	=	16 vol.

Poids total, 999,7 pour 26 volumes

99,97 divisé par 59 donne pour densité calculée 2,56. — observée 2,68, Karsten; 2,46, Mohs.

On voit que la proportion d'argent et celle de sodium possèdent des volumes doubles, ou = 8, en même temps que leurs chaleurs

atomiques sont = 80. On peut donc considérer ces proportions comme formées de quatre atomes ou de deux proportions ordinaires. Avec cette similitude de volumes, il n'est pas étonnant que les sels d'argent et de sodium soient isomorphes, car l'isomorphisme paraît dépendre d'un rapport simple de volumes, ainsi que nous le ferons voir en comparant en volumes les composés isomorphes les plus connus.

Nous allons voir que la proportion de potassium = 490 en poids, et dont la chaleur atomique est 80 comme celle du sodium, possède 16 volumes comme certains corps composés, et notamment l'ammoniaque et les acides doubles.

Sulfate de potasse  $K^4O$ ,  $SHO^4$ .

$K^4$ .	Poids	490	=	16 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
$SHO^4$ .	—	612,50	=	16 vol.

↳ Poids total, 1202,50 pour 34 volumes.

120,25 divisé par 34 donne pour densité calculée 2,357, — observée 2,40, Beudant.

Comparons le carbonate de potasse avec le sulfate, pour rappeler le volume d'un acide simple et vérifier encore celui que nous attribuons au potassium.

Carbonate de potasse,  $K^4O$ ,  $CO^2$ .

$K^4O$ .	Poids	590	=	18 volumes.
$CO^2$	—	275	=	8 vol.

Poids total, 865 pour 26 volumes.

86,5 divisé par 39 donne pour densité calculée 2,22, par l'observation la densité est 2,26, Karsten.

Ce volume du potassium le classe avec le chlore, le brôme et l'iode, en dehors des corps simples ordinaires.

Nous croyons le volume de l'acide sulfurique démontré par ces exemples, et par la même raison celui du soufre basique, puisque

dans les combinaisons nous retrouvons l'oxygène avec 2 volumes, ainsi que l'hydrogène avec 4 volumes, et si du volume total 16 nous ôtons 4 pour H et 8 pour O<sup>4</sup>, il nous reste 4 pour S, ou l'atome de soufre basique; tandis que dans les sulfures le même atome de soufre nous a offert 6 volumes avec l'état oxygène par l'électrile.

#### SÉLÉNIUM.

Le sélénium étant rare dans la nature, et ses combinaisons peu étudiées, il ne peut être jusqu'ici déterminé dans son volume atomique que par son analogie avec le soufre; en effet, les sélénures sont comparables aux sulfures, et les acides sélénieux et sélénique aux acides sulfureux et sulfurique. L'isomorphisme du sélénium et du soufre est d'ailleurs constaté.

Nous croyons donc que l'atome de sélénium possède 4 volumes à l'état basique, comme dans les sels neutres, et 6 volumes dans les sélénures, quand il joue le rôle d'un élément oxygène.

Nous possédons d'ailleurs la densité du sélénure de plomb, qui semble confirmer ce dernier volume.

Sélénure de plomb, Pb<sup>2</sup> Se.

Pb. Poids 1294,50 = 6 volumes.

Se. — 491 \* = 6 vol.

Poids total, 1785,50 pour 12 volumes.

Densité calculée 9,9. La densité observée par Heidenger sur le sélénure naturel n'est que de 8,2 à 8,8; mais ce minéral contient ordinairement 5,00 de cobalt et 0,50 de fer, ce qui diminue sa densité.

Le sélénium libre est évidemment, comme le soufre, à l'état oxygène; sa densité, d'après Berzelius, est environ quatre fois celle de l'eau.

#### PHOSPHORE.

Le phosphore libre, tel que nous le produisons dans nos laboratoires, est évidemment un acide par l'électrile comme le soufre et le sélénium, car il forme avec les corps basiques des phosphures en proportions définies, dans lesquels il joue le rôle d'acide. En cet état



sa double proportion, du poids de 400, occupe 12 volumes, tandis qu'à l'état basique, qui est celui de son affinité naturelle, elle n'en occupe que 8. Les composés suivants démontrent ces volumes et les densités qui en résultent.

Phosphore de cuivre,  $\text{Cu}^4 \text{P}^2$ .

$\text{Cu}^4$	Poids	791,58	=	6 volumes.
$\text{P}^2$	—	400	=	12 vol.

Poids total, 1191,58 pour 18 volumes.

Densité calculée 4,41. — observée 4,35.

Phosphure de cobalt,  $3 \text{Co}^2 + \text{P}^2$ .

5 $\text{Co}^2$	Poids.	1107	=	9 volumes.
$\text{P}^2$	—	400	=	12 vol.

Poids total, 1507 pour 21 volumes.

Densité calculée 4,78. — observée 4,60.

Le phosphore à l'état basique peut être étudié dans l'acide phosphorique combiné.

L'acide phosphorique, auquel on donne la formule  $\text{P}^2 \text{O}^5 + \text{H}_2\text{O}$ , l'atome d'eau indispensable, est pour nous l'acide triple  $\text{P}^2 \text{H}_3 \text{O}^6$ ; c'est-à-dire formé de 5 atomes de base et de 6 atomes d'oxygène, ce qui représente trois fois la valeur d'un acide simple, comme les acides carbonique et sulfureux; il doit en conséquence avoir 24 volumes à l'état solide par combinaison.

Phosphate de plomb,  $3 \text{Pb}^2 \text{O}^3; \text{P}^2 \text{HO}^6$ .

3 $\text{Pb}^2$	Poids	5833,50	=	18 volumes.
$\text{O}^3$	—	500	=	6 vol.
$\text{P}^2$	—	400	=	8 vol.
H.	—	12,50	=	4 vol.
$\text{O}^6$	—	600	=	12 vol.

Poids total, 5146,00 pour 48 volumes.

Densité calculée 7,14. — observée 7,14.

Sous-phosphate de cuivre,  $4 \text{ Cu}^2 \text{ O}, \text{ P}^2 \text{ H}_2 \text{ O}^5 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

4 $\text{Cu}^2 \text{ O}$ .	Poids	1982,76	=	20 volumes.
$\text{P}^2$ .	—	400	=	8 vol.
H.	—	12,50	=	4 vol.
$\text{O}^5$ .	—	600	=	12 vol.
2 $\text{H}_2 \text{ O}$	—	225	=	12 vol.

Poids total, 3220,46 pour 56 volumes.

Densité calculée 5,83. — observée sur le phosphate naturel 5,60 à 5,82, Beudant.

Dans les phosphates altérés par l'action du feu, et dits anhydres, l'acide phosphorique revient à la formule  $\text{P}^2 \text{ O}^5$ .

Phosphate de magnésie,  $3 \text{ Mg}^2 \text{ O} + \text{P}^2 \text{ O}^5$ .

3 $\text{Mg}^2$ .	Poids	474	=	12 volumes.
$\text{O}^3$ .	—	500	=	6 vol.
$\text{P}^2$ .	—	400	=	8 vol.
$\text{O}^5$ .	—	500	=	10 vol.

Poids total, 1674 pour 36 volumes.

Densité calculée 5,10. — observée 5,15, Beudant; 5,11, M.

On voit que la proportion de phosphore, du poids de 400, prend dans les phosphures 12 volumes et 8 dans les phosphates, ce qui donne à l'atome de 200, 6 volumes à l'état oxique et 4 volumes à l'état basique, absolument comme le soufre.

Le phosphore libre, dont la densité n'est guère que 1,77, possède encore un état différent de celui qu'il prend dans les phosphures, cette densité correspond à 16 volumes pour la grande proportion, c'est le double du phosphore basique.

#### ARSENIC.

L'arsenic offre pour ses propriétés une grande analogie avec le phosphore, et comme lui il s'offre dans les combinaisons avec deux vo-

lumes atomiques parfaitement distincts. A l'état de liberté, il est à l'état oxique par sa combinaison à l'électrile; dans cet état il joue le rôle d'acide, et se combine aux bases en donnant des arséniures dans lesquels le double atome d'arsenic prend 12 volumes.

Exemple :

Arséniure de cobalt.

Co <sup>4</sup> .	Poids	738	=	6 volumes.
As <sup>2</sup> .	—	937,50	=	12 vol.

Poids total, 1675,50 pour 18 volumes.

La densité calculée, en divisant 167,55 par 27, est 6,20; densité observée 6,35 sur l'arséniure de cobalt naturel.

Mais dans les sels neutres, comme les arséniates, l'arsenic reprend son état basique naturel et revient à 8 volumes pour le double atome.

Arséniate de chaux.

2 Ca <sup>2</sup> O.	Poids	700	=	12 volumes.
As <sup>2</sup> .	—	937,50	=	8 vol.
H.	—	12,50	=	4 vol.
O <sup>6</sup> .	—	600,	=	12 vol.
6 H O.	—	675	=	36 vol.

Poids total, 2925,00 pour 72 volumes.

292,5, divisé par 108, donne pour densité calculée 2,70. — observée 2,64.

L'atome simple d'arsenic possède alors 4 volumes à l'état basique et 6 volumes à l'état oxique. Les densités qui correspondent à ces volumes, sont 5,18 pour l'état oxique et 7,84 pour l'état basique.

En étudiant le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic dans leurs volumes solides, à l'état oxique, nous avons voulu seulement démontrer comment ces corps naturellement basiques peuvent, dans certaines conditions d'union aux corps impondérables, dissimuler leur véritable volume, car le seul volume atomique de ces

corps est celui qu'on leur trouve dans les sels où ils entrent avec l'affinité basique qui leur est propre, en se dépouillant par la combustion du double atome d'électrile qui leur donnait une affinité contraire.

Nous avons commencé l'examen des métalloïdes basiques par ceux qui forment les combinaisons les plus nombreuses, et qui, pouvant se combiner directement aux métaux en donnant les sulfures, phosphures, etc., peuvent aussi former avec l'oxygène des acides simples, et avec l'hydrogène et l'oxygène des acides doubles et triples. Nous allons maintenant examiner les autres métalloïdes basiques qui s'unissent constamment avec l'affinité basique qui leur est naturelle.

#### HYDROGÈNE.

Nous avons déterminé son volume dans les acides doubles et triples et dans l'eau de cristallisation de différents sels.

Son atome, de 12,50 en poids, a toujours été représenté par 4 volumes à l'état solide par combinaison.

#### CARBONE.

Il a été déterminé précédemment dans les carbonates, et son atome, du poids de 75, nous a constamment offert 4 volumes à l'état solide avec 1,25 de densité.

Le carbone primitif cristallisé, ou diamant, diffère essentiellement du carbone de combinaison et du carbone noir qu'on obtient des substances organiques, car sa densité est 2,55, ou presque trois fois plus forte que celle du carbone combiné dans les carbonates.

#### BORE.

Le bore, dont l'atome pèse 136,45, offre 4 volumes spécifiques dans les borates.

L'acide borique est ordinairement représenté par la formule  $\text{SO}_3$ , mais dans son état naturel, c'est-à-dire tel qu'il entre en combinaison, il ne peut être considéré que comme un acide double, sa formule étant  $\text{BH}, \text{O}_4$ , comme celle de l'acide sulfurique est

SH, O<sup>4</sup>. C'est à l'état de combinaison qu'on peut vérifier le volume atomique du bore.

Borate de soude cristallisé, Na<sup>4</sup> O, 2 BH O<sup>4</sup> + 8 H O.

Na <sup>4</sup> .	Poids	287,20	=	8 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
2 B.	—	272,50	=	8 vol.
2 H.	—	25	=	8 vol.
O <sup>8</sup> .	—	800	=	16 vol.
8 H O.	—	900	=	48 vol.

Poids total, 2384,50 pour 90 volumes.

Le poids 258,45 divisé par 135 donne pour densité calculée 1,766. Densité observée 1,757, Berzélius; 1,71, Beudant.

Borate de magnésie, 3 Mg<sup>3</sup> O + 2 BH O<sup>4</sup>.

3 Mg <sup>3</sup> O.	Poids	774	=	48 volumes.
2 BH O <sup>4</sup> .	—	1097,30	=	52 vol.

Poids total, 1871,30 pour 50 volumes.

Densité calculée 2,50. — observée 2,56, Beudant.

D'autres borates donnent également un accord entre la densité calculée avec ces volumes et les densités observées, et nous en concluons que l'atome simple de bore possède bien 4 volumes comme les atomes des autres métalloïdes basiques.

#### SILICIUM.

L'atome de silicium avec le poids 266,7 peut être pris de 4 volumes dans les silicates suivants, dont nous possédons les densités observées. Dans ces sels l'acide silicique, altéré par la chaleur, est passé de la formule Si H O<sup>4</sup> à la composition Si O<sup>3</sup>.

Silicate de zircone,  $Zr^4 O^3 + Si O^3$ .

Zr <sup>4</sup> .	Poids	840	=	8 volumes
O <sup>3</sup> .	—	300	=	6 vol.
Si.	—	266	=	4 vol.
O <sup>3</sup>	—	300	=	6 <sup>4</sup> vol.

Poids total, 1706 pour 24 volumes..

Densité calculée 4,75. — observée 4,40, Beudant.

Silicate d'alumine,  $Al^3 O^3, 2 Si O^3$ .

Al <sup>3</sup> .	Poids	541,96	=	12 volumes.
O <sup>3</sup> .	—	500	=	6 vol.
2 Si O <sup>3</sup> .	—	1135,40	=	20 vol.

Poids total, 1775,36 pour 38 volumes.

Densité calculée 5,14. — observée 2,95 à 2,98 dans les pinites.

L'atome de silicium, pris pour moitié de sa grande proportion, est donc en tout semblable aux atomes de soufre, de phosphore, de bore et des autres métalloïdes formant la base des principaux acides. Il possède bien la même capacité de saturation, et comme eux 40 de chaleur atomique et 4 volumes.

Volumes atomiques des corps oxygènes.

#### OXYGÈNE.

L'oxygène à l'état solide par combinaison occupe deux volumes spécifiques par atome; nous avons donné assez de preuves déjà de la réalité de ce volume en le contrôlant par les densités observées des oxy-sels, pour n'avoir pas besoin d'y revenir. Lorsque nous aurons examiné les volumes des autres corps, nous démontrerons l'importance de la détermination de l'oxygène en capacité de saturation, en chaleur spécifique et en volume atomique solide.

FLUOR.

Le volume atomique du fluor, pris dans le fluorure de calcium, paraît être trois fois celui de l'oxygène ou de six volumes.

Fluorure de calcium.

Ca <sup>2</sup> .	Poids	230	=	4 volumes.
Fl <sup>2</sup> .	—	239,80	=	6 vol.

Poids total, 469,80 pour 10 volumes.

Densité calculée 5,26. — observée 5,20, Beudant.

Ces six volumes de fluor doivent se rapporter, selon toute probabilité, à l'atome double, ce qui donne à l'atome simple trois volumes. Nous avons vu que la chaleur spécifique du fluorure de calcium laissait cependant quelque doute sur la valeur de la proportion de fluor comme atome double, mais la considération que  $\text{Fl} + \text{H}$  donne un fluor-acide bien caractérisé, comparable à  $\text{Cl}^2 \text{H}$ , et que la combinaison  $\text{Ca}^2 \text{Fl}$  est d'une neutralité parfaite, décide la question pour  $\text{Fl}^2$ , car alors les formules  $\text{Fl}^2 \text{H}$  et  $\text{Fl}^2 \text{Ca}^2$  s'accordent parfaitement avec les propriétés des composés.

CHLORE.

Le chlore, pour son double atome, paraît avoir 16 volumes à l'état solide dans les chlorures neutres dont les densités nous sont connues.

Chlorure de calcium.

Ca <sup>2</sup> .	Poids	250	=	4 volumes.
Cl <sup>2</sup> .	—	443,2	=	16 vol.

Poids total, 693,2 pour 20 volumes.

Densité calculée 2,50. — observée 2,21 et 2,27.

Chlorure de cuivre,  $2\text{Cu}^2 + \text{Cl}^2$ .

$2\text{Cu}^2$ . Poids 704,58 = 6 volumes.

$\text{Cl}^2$ . — 445,20 = 16 vol.

Poids total, 1254,58 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,75. — observée 5,68, Karsten.

Chlorure de baryum.

$\text{Ba}^2$  Poids 858 = 6 volumes.

$\text{Cl}^2$  — 445,20 = 16 vol.

Poids total, 1501,20 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,94. — observée 5,86 et 5,70.

Sous-chlorure de mercure.

$2\text{Hg}^2$ . Poids 2500 = 12 volumes.

$\text{Cl}^2$ . — 443,2 = 16 vol.

Poids total, 2943,2 pour 28 volumes.

Densité calculée 7,00 — observée 6,99, Karsten; 7,14, Boullay.

Chlorure de mercure.

$\text{Hg}^2$ . Poids 1250 = 6 volumes.

$\text{Cl}^2$ . — 445,20 = 16 vol.

Poids total, 1695,20 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,45. — observée 5,44, Gmelin; 5,40, Karsten.

Chlorure de plomb.

$\text{Pb}^2$ . Poids 1294,50 = 6 volumes.

$\text{Cl}^2$ . — 445,20 = 16 vol.

Poids total, 1739,70 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,26. — observée 5,24.

Ce chlorure calciné augmente de densité, et on lui trouve alors 5,68 à 5,80.



Chlorure de strontium.

Sr<sup>2</sup>. Poids 548 = 6 volumes.

Cl<sup>2</sup>. — 443,2 = 16 vol.

Poids total, 991,2 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,00. — observée 2,80, Karsten.

Chlorure d'argent, Ag<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>.

Ag<sup>+</sup>. Poids 1530 = 8 volumes.

Cl<sup>-</sup>. — 443,2 = 16 vol.

Poids total, 1973,2 pour 24 volumes.

Densité calculée 4,98. — observée 4,75 et 5,15.

Chlorure de sodium, Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>.

Na<sup>+</sup>. Poids 287,2 = 8 volumes.

Cl<sup>-</sup>. — 443,2 = 16 vol.

Poids total, 730,4 pour 24 volumes.

Densité calculée 2,028. — observée 2,08; 2,10, Kirvan, et 2,15.

Chlorure de potassium, K<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>.

K<sup>+</sup>. Poids 490 = 16 volumes.

Cl<sup>-</sup>. — 443,2 = 16 vol.

Poids total, 933,2 pour 32 volumes.

Densité calculée 1,944. — observée 1,92, 1,94, Kopp.; 1,945, Berzélius.

Il est donc bien établi que le double atome de chlore occupe 16 volumes dans les chlorures.

Mais il y a dans le volume de l'acide chlorhydrique combiné quelque chose de singulier, c'est que H Cl n'aurait que 16 volumes dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et par conséquent le chlore n'aurait que 12 volumes dans ce sel neutre.

Chlorhydrate d'ammoniaque.

Az.	Poids	175	=	4 volumes.
H <sup>3</sup> .	—	57,50	=	4 vol.
Cl <sup>a</sup>	—	443,20	=	42 vol.
H.	—	12,50	=	4 vol.

Poids total, 669,20 pour 52 volumes.

Densité calculée 1,40. — observée 1,50 environ, Regnault.

Nous prenons ici le volume atomique de l'ammoniaque d'après le volume de Az dans les nitrates et celui de H tel que nous le connaissons. Ces deux corps ont d'ailleurs les mêmes chaleurs spécifiques et les mêmes volumes à l'état gazeux comme à l'état solide.

Nous verrons plus loin que dans le nitrate d'ammoniaque on est obligé également de prendre cet alcali avec 16 volumes par atome. L'ammoniaque possède alors le même volume que le potassium. Ce ne sera cependant que par de nouvelles études des densités des sels ammoniacaux, simples ou doubles, qu'on arrivera à la certitude à cet égard.

En constatant le volume du chlore dans les chlorures, nous avons en même temps obtenu les volumes atomiques du mercure et du strontium, et vérifié de nouveau ceux du plomb, du barium, de l'argent, du sodium et du potassium.

IODE ET BROME.

Les iodures et les bromures de mêmes bases offrent les mêmes volumes, et nous devons en conclure que ces deux corps oxygènes ont des volumes atomiques semblables.

Iodure d'argent, Ag<sup>+</sup> Io<sup>-</sup>.

Ag <sup>+</sup>	Poids	4530	=	8 volumes.
Io <sup>-</sup>	—	1579,50	=	24 vol.

Poids total, 2929,50 pour 32 volumes.

Densité calculée 6,10. — observée 5,62.

Sous-iodure de mercure,  $2 \text{ Hg}^2 + \text{I}^2$ .

$2 \text{ Hg}^2$ . Poids 2500 = 12 volumes.  
 $\text{I}^2$  — 1579,50 = 24 vol.

Poids total, 4079,50 pour 36 volumes.  
 Densité calculée 7,35. — observée 7,75.

Iodure de mercure,  $\text{Hg}^2 \text{ I}^2$ .

$\text{Hg}^2$ . Poids 1250 = 6 volumes.  
 $\text{I}^2$  — 1579,50 = 24 vol.

Poids total, 2829,50 pour 30 volumes.  
 Densité calculée 6,52. — observée 6,52.

Iodure de plomb,  $\text{Pb}^2 \text{ I}^2$ .

$\text{Pb}^2$ . Poids 1294,50 = 6 volumes.  
 $\text{I}^2$  — 1579,50 = 24 vol.

Poids total, 2874,00 pour 30 volumes.  
 Densité calculée 6,58. — observée 6,25.

Malgré quelques divergences, entre les densités calculées et observées des deux premiers exemples, nous croyons que les 24 volumes de la proportion d'iode sont démontrés, sauf à en chercher la confirmation.

Nous ne possédons qu'un seul bromure avec densité constatée; il conduit également à 24 volumes pour le double atome de brome.

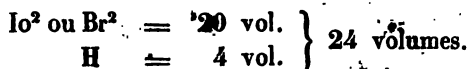
Bromure de potassium,  $\text{K}^1 \text{ Br}^2$ .

$\text{K}^1$ . Poids 490 = 16 volumes.  
 $\text{Br}^2$  — 978,50 = 24 vol.

Poids total, 1468,50 pour 40 volumes.  
 Densité calculée 2,47. — observée 2,45, Berzélius.

Nous avons pu déterminer les volumes atomiques du brome et de l'iode dans les bromures et les iodures, mais ce n'est que par ana-

logie avec le chlore que nous pouvons donner le volume solide des acides bromhydrique et iodhydrique combinés, nécessairement le brome et l'iode, en s'unissant à l'hydrogène, doivent, comme le chlore, perdre les 4 volumes de l'hydrogène, ce qui leur donne la formule suivante en volumes :



Ainsi en accordant, par analogie, que le brome et l'iode occupent un moindre volume dans les acides bromhydrique et iodhydrique combinés que dans les bromures et les iodures, il faut encore leur accorder 20 volumes par double atome ou 10 par atome simple.

#### Volumes atomiques de l'azote solide.

Nous rangeons l'azote simple, que nous distinguons du gaz azote, parmi les corps oxygènes, parce qu'il se rend au pôle basique ou positif de la pile dans les décompositions par les deux électroïtes. A la première vue, cet élément paraît jouer deux rôles, car il entre en combinaison avec l'hydrogène et le carbone par suite de son affinité propre, et dans l'acide nitrique il semble prendre le rôle de base; mais il faut considérer, selon nous, qu'il ne sert de base à l'acide nitrique qu'après s'être combiné à deux atomes d'hydrogène formant le radical  $\text{AzH}^2$ , provenant de l'ammoniaque  $\text{AzH}^3$ , dont un atome d'hydrogène a été éliminé, et que l'acide nitrique est alors formé de ce radical composé uni à six atomes d'oxygène.

Nous conservons le nom d'acide nitrique, comme Berzélius, parce que nous ne croyons pas à la formule de l'acide  $\text{AzO}^5$ , qui serait l'acide azotique, et qu'il nous est démontré par l'examen de l'acide libre et des nitrates que sa véritable formule est  $\text{AzH}^2\text{O}^6$ . L'acide azotique  $\text{AzO}^5$  est un acide théorique qu'on ne peut obtenir libre; celui qu'on obtient contient toujours en plus  $\text{H}_2\text{O}$ , qu'on dit être un atome d'eau essentiel. On en suppose aussi l'existence dans les nitrates, mais c'est l'acide  $\text{AzH}^2\text{O}^6$  qu'on retrouve dans les sels desséchés sans altération; c'est donc bien un acide triple

comme l'acide phosphorique. Nous formulons ainsi l'atome d'acide  
nitrique combiné et solide :

Az.	Poids	175	=	4 volumes.
H <sup>2</sup> .	—	25	=	8 vol.
O <sup>6</sup> .	—	600	=	12 vol.

Poids total, 800 pour 24 volumes.

L'examen de quelques nitrates va nous démontrer si ces volumes  
sont réels.

Nitrate de soude.

Na <sup>4</sup> .	Poids	287,2	=	8 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
AzH <sup>2</sup> ,O <sup>6</sup> .	—	800	=	24 vol.

Poids total, 1187,2 pour 34 volumes.

Densité calculée 2,32. — observée 2,26, Karsten.

Nitrate d'argent.

Ag <sup>3</sup> O.	Poids	1430	=	40 volumes.
AzH <sup>2</sup> ,O <sup>6</sup> .	—	800	=	24 vol.

Poids total, 2230 pour 64 volumes.

Densité calculée 4,41. — observée 4,56, Karsten.

Nitrate de strontiane.

Sr <sup>2</sup> ,O.	Poids	648	=	8 volumes.
AzH <sup>2</sup> ,O <sup>6</sup> .	—	800	=	24 vol.

Poids total, 1448 pour 32 volumes.

Densité calculée 3,61. — observée 2,89, Karsten.

Nitrate de plomb.

Pb <sup>3</sup> O.	Poids	1394,50	=	8 volumes.
AzH <sup>2</sup> ,O <sup>6</sup> .	—	800	=	24 vol.

Poids total, 2194,50 pour 32 volumes.

Densité calculée 4,57. — observée 4,40, Karsten ; 4,77, Brethaupt.

Nitrate d'ammoniaque.

$\text{Az H}^3$ . Poids 212,50 = 16 volumes.

$\text{Az H}^2 \text{O}^6$ . — 800 = 24 vol.

Poids total, 1012,50 pour 40 volumes.

Densité calculée 4,68. — observée 4,70, Berzélius.

Nitrate de potasse.

$\text{K}^1 \text{O}$ . Poids 590 = 18 volumes.

$\text{Az H}^2 \text{O}^6$ . — ~~800~~ = 24 vol.

Poids total, ~~1390~~ pour 42 volumes.

Densité calculée 2,20. — observée 2,10, Karsten; 2,06, Kopp; 1,953, Regnault.

Le nitrate de potasse cristallisé contient des espaces vides à l'intérieur des cristaux, c'est ce qui explique les différences entre les densités observées, comparées entre elles, et la densité calculée.

Cet examen des nitrates ne conduit pas seulement à la détermination du volume solide de l'atome d'azote, mais il démontre aussi la véritable constitution de l'acide nitrique et des sels qu'il donne avec les bases.

Nous pouvions prévoir que le grand atome d'azote possédait 4 volumes à l'état solide de combinaison en considérant qu'à l'état gazeux il occupe un volume double de l'atome de gaz oxygène et égal à celui de gaz hydrogène; trouvant deux volumes à l'oxygène solide et quatre à l'hydrogène, l'azote devait aussi en avoir quatre. Berzélius a fait deux atomes de l'équivalent d'azote, comme il a fait deux atomes avec l'équivalent d'hydrogène, cependant tout démontre que cette application de la loi des volumes gazeux est erronée et que, par la capacité de saturation, ces équivalents sont des atomes simples, bien qu'ils possèdent 40 de chaleur atomique, comme tous les métalloïdes, tandis que l'oxygène et tous les métaux ont une chaleur atomique = 20. Dans l'examen des chaleurs spécifiques des nitrates, nous avons constaté la chaleur atomique de l'azote solide.

Pour reconnaître expérimentalement l'hydrogène dans les nitrates, dont les densités en accusent deux atomes par équivalent de sel, j'ai opéré la synthèse du nitrate de potasse dont la facile dessiccation et l'inaltérabilité offraient des résultats faciles à constater.

Dans un petit ballon renfermant 46 grammes de bicarbonate de potasse pur et cristallisé, j'ai versé de l'eau distillée pour dissoudre le sel et ensuite suffisante quantité d'acide nitrique pur étendu, pour chasser tout l'acide carbonique; ce point étant atteint, et la liqueur rougissant sensiblement le papier de tournesol, je la concentrai sur la flamme de l'alcool, en ayant le soin d'ajouter vers la fin un peu de bicarbonate pulvérisé jusqu'à ce que le léger excès d'acide fût saturé, ce qui en exigea 48 centigrammes. Ayant fait cristalliser le sel et évaporé l'eau mère pour en avoir les dernières portions, je trouvai pour produit, après dessiccation parfaite à la température de l'eau bouillante, 47 gr. 75 cent.; on trouve par le calcul, que 46 gr. 48 centig. de bicarbonate, dont la formule est  $2\text{CO}_2$ ,  $\text{KO} + \text{HO}$ , contiennent 7,6247 grammes de potasse, exigeant 40,5585 grammes d'acide nitrique,  $\text{Az H}^2$ ,  $\text{O}^5$ , pour sa saturation; ces deux nombres donnent le poids théorique du nitrate de potasse sec qu'on doit obtenir par cette combinaison; c'est donc 47 gr. 96 centig., et ce nombre s'accorde bien avec le poids trouvé, 47 gr. 75 centig., eu égard à la perte qu'on ne peut éviter.

Nous sommes donc en droit de dire que l'acide théorique  $\text{Az O}$  n'existe ni libre ni combiné; en effet nous savons que l'acide libre ne peut être ramené à cette formule: et nous voyons qu'avec l'acide  $\text{Az O}^5$ , poids 675, il faudrait pour la saturation, 7,9126 gr. d'acide et que la quantité de nitrate calculée par la réunion de ces deux nombres est 15,55 grammes, quantité qui est dépassée de plus de deux grammes dans la synthèse expérimentale, qui a été plusieurs fois répétée.

#### Volumes atomiques des métaux.

Les métaux considérés dans leurs volumes atomiques solides peuvent être classés en trois séries:

La première comprend les métaux dont la proportion ordi-

naire de deux atomes peut être représentée par trois volumes spécifiques.

La seconde, par ceux qui possèdent quatre volumes pour le double atome, que nous nommons proportion, ou deux volumes pour l'atome réel, comme l'oxygène.

La troisième série renferme les métaux qui possèdent un volume atomique double de ceux de la première série, ou six volumes par proportion et trois volumes par atome simple.

### PREMIÈRE SÉRIE.

Métaux dont les atomes solides et à l'état de combinaison possèdent 3 volumes spécifiques par proportion ou 1 1/2 volume par atome réel.

#### GLUCINIUM.

La proportion de glucinium du poids de 174,12, qu'on rencontre unie à trois atomes d'oxygène dans la glucine, paraît être la réunion de deux proportions ordinaires ou de quatre atomes réels formant ainsi un sesqui-oxyde  $Gl^4 O^3$ . Nous avons cherché le volume de ce corps dans le silicate double de glucine et d'alumine, l'émeraude.

#### Silicate d'alumine et de glucine.

$Gl^4$ .	Poids	174,12	=	6 volumes.
$O^3$ .	—	300	=	6 vol.
$Al^4$ .	—	341,96	=	6 vol.
$O^3$ ,	—	300	=	6 vol.
2 $SiHO^4$ .	—	1338,40	=	52 vol.

Poids total, 2474,48 pour 56 volumes.

Densité calculée 2,94. — observée 2,77 à 2,85.

La régularité des volumes des deux oxydes qui entrent dans l'émeraude est remarquable, car ils possèdent 12 volumes chacun; remarquons toutefois que les sesqui-oxydes de chrome et de fer possèdent ces mêmes volumes.



Sulfate de glucine cristallisé.

Gl <sup>4</sup> .	Poids	474,42	=	6 volumes.
O <sup>3</sup> .	—	500	=	6 vol.
5 SHO <sup>4</sup>	—	1837,50	=	48 vol.
12 HO	—	1550	=	72 vol.

Poids total, 3661,62 pour 132 volumes.

Densité calculée 1,85. — observée 1,78.

Si la double proportion de glucinium occupe 6 volumes dans les sels neutres, elle doit être placée dans cette première série avec 5 volumes par proportion et 4 1/2 volume par atome.

Nous y placerions aussi l'aluminium, si tous les sels solubles de cette base ne nous l'offraient avec un volume double ou 12 volumes pour la proportion.

CHROME.

Le sesqui-oxyde de chrome, qui paraît être peu éloigné de l'état de neutralité, et qu'on obtient en cristaux d'un vert foncé très-brillant, peut servir à vérifier le volume atomique du chrome. Sa formule est Cr<sup>4</sup> O<sup>3</sup>.

Cr <sup>4</sup>	Poids	656	=	6 volumes.
O <sup>3</sup>	—	500	=	6 vol.

Poids total, 956 pour 12 volumes.

Densité calculée 5,25. — observée 5,21, Berzélius.

La proportion simple de chrome, de deux atomes réels, doit donc être prise pour 5 volumes.

MANGANÈSE.

Le volume atomique du manganèse a été déterminé déjà ; nous rappellerons son carbonate.

Carbonate de manganèse,  $Mg^2 O CO^2$ .

Mg <sup>2</sup>	Poids	544,7	=	5 volumes.
O	—	100	=	2 vol.
CO <sup>2</sup>	—	275	=	8 vol.

Poids total, 719,7 pour 15 volumes.

Densité calculée 3,69. — observée 3,59, Mohs.

D'autres sels et le sulfure de manganèse, formulé plus haut, confirment également les trois volumes atomiques de la proportion contenant deux atomes réels.

FER.

Le volume atomique du fer a été démontré par deux exemples dans le sulfure et dans le carbonate, nous allons y ajouter de nouvelles démonstrations.

Sulfate de fer cristallisé.

Fe <sup>2</sup> .	Poids	530	=	5 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
SH, O <sup>4</sup> ,	—	612,50	=	16 vol.
6 HO.	—	675	=	36 vol.

Poids total, 1737,50 pour 57 volumes.

Densité calculée 2,03. — observée 1,97.

Phosphate de fer bibasique cristallisé.

4 Fe <sup>2</sup> .	Poids	1400	=	12 volumes.
4 O.	—	400	=	8 vol.
P <sup>2</sup> HO <sup>6</sup>	—	1012,50	=	24 vol.
2 HO	—	225	=	12 vol.

Poids total, 3037,50 pour 56 volumes.

Densité calculée 3,64. — observée 3,56, Beudant.

L'atome double de fer, ou la proportion ordinaire, possède donc réellement trois volumes spécifiques.

COBALT.

Le cobalt possède le même volume atomique que le fer, soit 5 volumes par proportion.

Le sesqui-oxyde de cobalt, qui se rencontre quelquefois dans la nature, confirme ce volume par sa densité, ainsi que les différents sels dont les densités ont pu être observées.

Sesqui-oxyde de cobalt.

2 Co <sup>2</sup>	Poids	738	=	6 volumes.
O <sup>3</sup>	—	500	=	6 vol.

Poids total, 1038 pour 12 volumes.

Densité calculée 5,76. — observée 5,60, Boullay.

Nous avons déjà reconnu le volume de ce métal dans l'arséniure de cobalt.

NIKEL.

Sa proportion, du poids de 569,70; que nous prenons pour 5 volumes spécifiques, n'est pas encore bien étudiée dans ses combinaisons, mais il y a entre le nikel et le cobalt une grande analogie, et de plus la fonte de nikel, par sa densité qui est 8,279, indique bien le volume atomique, puisque 8,214 est la densité calculée qu'on obtient en donnant 5 volumes à sa proportion.

On trouvera d'ailleurs la confirmation de ce volume dans le sesqui-oxyde de nikel, Ni<sup>4</sup> O<sup>3</sup>, qu'on obtient par la décomposition ménagée du nitrate de nikel.

2 Ni <sup>2</sup> .	Poids	739,40	=	6 volumes.
O <sup>3</sup> .	—	500	=	6 vol.

Poids total, 1039,40 pour 12 volumes.

Densité calculée 5,77. — observée 5,65.

CUIVRE.

Son volume atomique a été démontré dans le sulfure, dans le chlorure, dans le sulfate et dans le phosphate, et sa proportion, du

poids de 595,69, représentant 2 atomes réels, a constamment offert 5 volumes dans les composés neutres et solides.

## DEUXIÈME SÉRIE.

Métaux qui possèdent 2 volumes spécifiques par atome réel, ou 4 volumes par proportion.

### MAGNÉSIUM.

Le volume atomique du magnésium a été déterminé dans l'examen de deux sulfates, du phosphate et du borate de magnésie ; il est représenté par 2 volumes spécifiques pour l'atome réel, ou 4 volumes pour la proportion du poids de 158.

### CALCIUM.

L'atome de calcium occupe deux volumes spécifiques dans les composés solides. Ce volume a été démontré dans le sulfate, l'arséniate, le chlorure, le fluorure, et nous reproduisons la formule du carbonate, avec les volumes simples que nous avons adoptés, comme cinquième exemple.

Carbonate de chaux.

Ca <sup>2</sup> .	Poids	250	=	4 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	8 vol.

Poids total, 625 pour 14 volumes.

Densité calculée 2,97. — observée sur l'arragonite 2,946, Thénard ; 3,00, Beudant.

La proportion Ca<sup>2</sup>, étant toujours exactement représentée par 4 volumes dans les sels de chaux, donne, pour l'atome simple, 2 volumes.

### ZIRCONIUM.

Dans le silicate de zircon, examiné précédemment, nous avons vu que la double proportion de zirconium, que nous prenons

pour  $Zr^4$ , possède 8 volumes, ce qui fait deux volumes pour l'atome simple.

THORIUM.

Le volume atomique du thorium se déduit de l'observation faite sur la thorine ou oxyde de thorium, dont la formule est  $To^2 O$ .

$$\begin{array}{rclcl} To^2. & \text{Poids} & 744,9 & = & 4 \text{ volumes.} \\ O. & \text{—} & 100 & = & 2 \text{ vol.} \end{array}$$

Poids total, 844,9 pour 6 vol.

Densité calculée 9,58. — observée 9,40, Berzélius.

D'après cette concordance entre le calcul et l'observation, nous donnons à l'atome simple de thorium 2 volumes spécifiques.

TITANE.

Le bioxyde de titane ou acide titanique, dont la formule est  $Ti^2 O^2$ , qu'on trouve dans la nature où il constitue le rutil des minéralogistes, permet de vérifier les deux volumes de l'atome réel de titane.

$$\begin{array}{rclcl} Ti^2. & \text{Poids} & 514,70 & = & 4 \text{ volumes.} \\ O^2. & \text{—} & 200 & = & 4 \text{ vol.} \end{array}$$

Poids total, 514,70 pour 8 volumes.

Densité calculée 4,28. — observée 4,25.

Le titane métal, dont la densité a été trouvée d'environ 5,50, vient d'ailleurs à l'appui des 4 volumes atomiques de la proportion de titane, car en divisant 51,47 par 6, on a pour densité calculée 5,24.

L'atome réel possède alors 2 volumes spécifiques avec le poids 157,35.

# ZINC.

Le zinc, dans tous les sels neutres dont il forme la base, est toujours représenté par 4 volumes pour la proportion.

Exemple :

## Carbonate de zinc.

Zn <sup>2</sup> .	Poids	406,6	=	4 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	8 vol.

Poids total, 781,6 pour 14 volumes

Densité calculée 5,72. — observée 5,60 et 5,80

## Sulfate de zinc.

Zn <sup>2</sup> .	Poids	406,60	=	4 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
SH <sub>2</sub> O <sup>4</sup> .	—	612,50	=	16 vol.

Poids total, 1119,10 pour 22 volumes.

Le nombre 111,91 divisé par 33, donne pour densité calculée 5,59. La densité observée donne 5,40, Karsten.

Le sulfure de zinc, cité plus haut, s'explique également par les mêmes volumes.

L'atome réel de zinc possède donc 2 volumes avec le poids 203,3 tel que nous l'avons déterminé par la capacité de saturation et par la chaleur spécifique atomique.

# MOLYBDÈNE.

La proportion de molybdène, du poids de 598,52, a été étudiée dans le sulfure de molybdène cité plus haut; elle occupe quatre volumes spécifiques, ce qui revient à deux volumes pour l'atome réel.

Molybdate de plomb naturel.

Mo <sup>2</sup> .	Poids	598,52	=	4 volumes.
H.	—	12,50	=	4 vol.
O <sup>4</sup> .	—	400	=	8 vol.
Pb <sup>2</sup> O.	—	1594,50	=	8 vol.

Poids total, 2405,52 pour 24 volumes.

Densité calculée 6,68. — observée 6,42.

On retrouve le même volume au molybdène dans divers composés.

URANIUM.

La proportion d'uranium, prise en poids pour 750, paraît occuper quatre volumes dans le protoxyde d'uranium ou urane.

Protoxyde d'uranium.

U <sup>2</sup> .	Poids	750	=	4 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.

Poids total, 850 pour 6 volumes.

Densité calculée 9,40. — observée 9.

Il faudra que le volume atomique de l'urane soit vérifié dans son sulfate et dans son oxalate cristallisé.

TUNGSTÈNE OU WOLFRAM.

Le volume atomique du tungstène peut être apprécié dans le tungstate de chaux.

Tungstate de chaux.

Ca <sup>2</sup> O.	Poids	350	=	6 volumes.
Tg <sup>2</sup> .	—	1188,40	=	4 vol.
H.	—	12,50	=	4 vol.
O <sup>4</sup> .	—	400	=	8 vol.

Poids total, 1950,90 pour 22 volumes.

Densité calculée 5,91. — observée 5,50 à 6,06.

Nous donnons à l'acide tungstique le volume d'un acide double sans altération.

Le tungstène métal qui n'est pas obtenu à l'état de parfaite agglomération indique par sa densité, 17,50, que l'atome de tungstène occupe 4 volumes et une fraction, ce qui permet de croire qu'il revient à 4 volumes avec sa plus grande densité, qui, par le calcul, est 19,8.

#### RHODIUM.

Nous rangeons le rhodium dans cette série en raison de sa densité. A l'état métallique, il doit avoir deux volumes par atome, ou quatre pour la proportion du poids de 652,40 ; sa densité calculée, qu'on obtient en divisant 65,24 par 6, est 10,87, et sa densité observée 10,60 à 11.

La confirmation des deux volumes de l'atome de rhodium s'obtiendra par l'examen de ses sels.

#### PALLADIUM.

La densité du palladium nous sert à décider à quelle série appartient ce métal par son volume atomique ; avec 4 volumes, pour sa proportion de 665,2 en poids, on lui trouve pour densité calculée 11,08, et le palladium fondu a pour poids spécifique 11,50.

Les deux volumes de son atome pourront être vérifiés dans les sels doubles cristallisables qu'il forme avec l'ammoniaque et avec le potassium.

#### ARGENT.

Le volume atomique de l'argent a été démontré dans l'étude de son chlorure, de son iodure et de son nitrate ; sa proportion, représentant 4 atomes réels en la déterminant par la chaleur spécifique, est également une proportion double par le volume atomique, puisqu'elle occupe 8 volumes spécifiques dans les sels que nous venons de citer. L'erreur que l'on commet vient évidemment de ce que l'on prend le sous-oxyde  $\text{Ag}^4\text{O}$  pour un protoxyde ; la même erreur avait été commise pour le cuivre et rectifiée. M. Becquerel a produit le véritable protoxyde d'argent ( $\text{Ag}^4\text{O}^2$ ), que nous représentons par  $\text{Ag}^2\text{O}$ .



En considérant la proportion d'argent, du poids de 1550, comme la réunion de 4 atomes réels, ce métal possède bien les deux volumes atomiques de la série.

A l'appui du volume de la proportion d'argent, nous pouvons encore citer le sulfate d'argent.

Sulfate d'argent.

Ag <sup>4</sup> .	Poids	1550	=	8 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
SHO <sup>4</sup>	—	612,50	=	16 vol.

Poids total, 2062,50 pour 26 volumes.

Densité calculée 5,50. — observée 5,54 Karsten.

OR.

Le volume atomique de l'or se déduit du poids spécifique du métal; avec 4 volumes par proportion, sa densité calculée est 20,49. Par l'observation on la trouve de 19,50; ce qui peut être considéré comme un accord, puisque tous les métaux, même les métaux basiques, possèdent un volume plus grand que le volume normal; nous avons démontré qu'à l'état de liberté, les corps comburants sont augmentés de volume par l'électrile, et les corps combustibles par l'éthérile qu'ils tiennent en combinaison.

Les oxydes d'or ne se combinent pas aux oxacides, mais en traitant l'or par l'eau régale on obtient le sesqui-chlorure d'or, lequel forme, avec la soude et la potasse, des chlorures doubles cristallisables.

Chlorure double d'or et de sodium cristallisé, Au<sup>2</sup> Cl<sup>3</sup> Na Cl + 4 H<sub>2</sub>O.

2 Au <sup>2</sup> .	Poids	2455,60	=	8 volumes.
3 Cl <sup>2</sup> .	—	1529,60	=	48 vol.
Na <sup>4</sup> .	—	287,20	=	8 vol.
Cl <sup>2</sup> .	—	445,20	=	16 vol.
4 H <sub>2</sub> O.	—	430	=	24 vol.

Poids total, 4965,60 pour 104 volumes.

Densité calculée 3,18. L'observation de la densité reste à faire.

PLATINE.

La proportion de platine possède 4 volumes spécifiques comme l'or, ou deux volumes par atome.

Avec ce volume, la densité calculée du platine, qui s'obtient en divisant 616, le poids de l'atome, par 5, est 20,55; la densité observée est 20,55 à 21.

Les sels de platine ne cristallisent pas pour la plupart, mais ils forment des chlorures avec le potassium et l'ammoniaque qui s'obtiennent en cristaux bien définis.

Chlorure double de platine et de potassium.

Pt <sup>2</sup> .	Poids	1232	=	4 volumes.
2 Cl <sup>2</sup> .	—	886,4	=	52 vol.
K <sup>4</sup> .	—	490	=	16 volumes.
Cl <sup>2</sup> .	—	445,2	=	16 vol.

Poids total, 3054,6 pour 68 volumes.

Densité calculée 2,99. — L'observation reste à faire.

OSMIUM.

Nous attribuons 4 volumes à la proportion d'osmium, du poids de 1244,2, par la raison que ce métal est isomorphe avec le platine.

On ne connaît réellement l'osmium métal que dans son alliage naturel avec l'iridium; cet alliage a pour densité 19,55 à 21, il est d'une grande dureté, et les métaux qui le composent, tels qu'on les obtient séparés, sont cassants, friables, et possèdent des densités qui sont 10 environ pour l'osmium et 16 pour l'iridium. Nous ne pouvons donc chercher de preuves dans la densité de l'osmium factice, car avec cette densité il aurait 8 volumes au lieu de 4. Mais le poids atomique divisé par le volume normal donne au métal 20,73 de densité calculée, et cette densité se retrouve dans l'osmiure d'iridium naturel.

IRIDIUM.

L'iridium est également isomorphe avec le platine, et ce métal, allié au platine dans la proportion de 80 d'iridium sur 20 de platine, donne un alliage dont la densité est de 20 à 24. Nous en concluons que l'iridium, dont le poids atomique est 4255,2 pour le double atome, possède 4 volumes pour cette proportion, ou 2 volumes pour l'atome simple. Sa densité calculée est alors 20,35, à peu près celle du platine, et leur alliage vient à l'appui de ce chiffre par sa densité.

RUTHENIUM.

Ce métal, classé par analogie, doit posséder le volume atomique du platine et de l'iridium.

La densité calculée du ruthenium, dont la proportion pèse 646, est 10,76 en lui attribuant 4 volumes. Le métal qu'on obtient imparfaitement agrégé a pour densité 8,6 environ.

SODIUM.

Ce métal possède évidemment 8 volumes atomiques dans sa double proportion, dont la chaleur spécifique atomique est quadruple de celle de l'oxygène; son atome simple, pris pour le quart, doit donc occuper 2 volumes spécifiques.

Les 8 volumes de la proportion de sodium ont été vérifiés dans son chlorure, son nitrate, son borate, et nous allons les vérifier encore dans quelques autres sels.

Carbonate de soude.

Na <sup>4</sup> .	Poids	287,20	=	8 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	8 vol.

---

Poids total 662,20 pour 18 volumes.

Densité calculée 2,45. — observée 2,47, Karsten.

Sulfate de soude.

Na <sup>4</sup> .	Poids	287,20	=	8	volumes.
O.	—	400	=	2	vol.
SHO <sup>4</sup> .	—	612,50	=	16	vol.

Poids total, 999,70 pour 26 volumes.

Densité calculée 2,56. — observée 2,46, Mohs; 2,65, Karsten.

Les proportions atomiques de sodium et d'argent sont tout à fait comparables sous le rapport des volumes, mais par la capacité de saturation la soude paraît être différente; l'oxyde de sodium donne avec les acides simples des sels basiques, tandis que l'oxyde d'argent donne des sels neutres. L'oxyde d'argent ne forme qu'un carbonate simple; l'oxyde de sodium ne donne un sel neutre que dans le bicarbonate.

LITHIUM.

Le phosphate de lithine et d'alumine des minéralogistes peut servir à déterminer le volume de l'atome de lithine; toutefois, comme nous avons trouvé que l'acide phosphorique a toujours pour formule  $P^2HO^6$ , nous lui donnerons les 56 volumes qui en résultent.

Phosphate de lithine et d'alumine.

4 L <sup>2</sup> .	Poids	525,48	=	16	volumes.
O <sup>4</sup> .	—	400	=	8	vol.
P <sup>2</sup> HO <sup>6</sup> .	—	1012,50	=	24	vol.
4 Al <sup>4</sup> .	—	1567,84	=	46	vol.
O <sup>12</sup> .	—	1200	=	24	vol.
P <sup>2</sup> HO <sup>6</sup> .	—	1012,50	=	24	vol.

Poids total, 5516,52 pour 112 volumes.

Densité calculée 5,16. — observée 5.

Il est certain que les éléments qui entrent dans la formule de ce phosphate ne peuvent y être représentés par de moindres volumes:

l'alumine y est même portée avec son volume primitif, et si l'analyse de ce sel naturel a été bien faite et sa densité bien prise, on doit donner à la proportion de lithium  $L^2 = 80,57$  en poids, 4 volumes, et à l'atome simple 2 volumes. Ce volume peut d'ailleurs être vérifié dans d'autres sels de lithine.

Sulfate de lithine cristallisé.

$L^2$ .	Poids	80,57	=	4 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
$SHO^4$ .	—	612,50	=	16 vol.
HO.	—	112,50	=	6 vol.

Poids total, 905,57 pour 28 volumes.

Densité calculée 2,15. — L'observation reste à faire.

### TROISIÈME SÉRIE.

Métaux qui possèdent un volume atomique double de ceux de la première série, ou 6 volumes par proportion et 3 volumes par atome simple.

#### ALUMINIUM.

La double proportion d'aluminium, de 541,96 en poids, est toujours unie à 3 atomes d'oxygène dans l'alumine, qui est le seul oxyde connu de ce métal. D'après nos déterminations par la capacité et la chaleur spécifique, nous le formulerons  $Al^4 O^3$ , et nous étudierons l'aluminium dans cet oxyde, soit libre, soit combiné.

On trouve dans la nature l'alumine cristallisée et constituant différentes pierres précieuses qui ne diffèrent entre elles que par la coloration; on distingue surtout le corindon et le rubis oriental, dont les densités ont été observées.

Oxyde d'aluminium cristallisé.

$Al^4$ .	Poids	541,96	=	4 volumes.
$O^3$ .	—	300	=	6 vol.

Poids total 641,50 pour 10 volumes.

Densité calculée 4,28. — observée 4,28 dans le rubis oriental; 4,16 dans le corindon, Beudant.

Le sesqui-oxyde d'aluminium  $\text{Al}^4 \text{O}^3$  se trouve aussi combiné naturellement à l'oxyde de magnésium  $\text{Mg}^2 \text{O}$  dans un autre minéral cristallisé, le rubis spinelle.

$\text{Mg}^2 \text{O}$  Poids 258 == 6 volumes.

$\text{Al}^4 \text{O}^3$  — 641,96 == 10 vol.

Poids total, 899,96 pour 16 volumes.

Densité calculée 3,75. — observée 3,70, Beudant.

Plusieurs autres composés naturels, dans lesquels entre l'aluminium, témoignent également par leurs fortes densités du volume atomique que nous venons de démontrer, volume qui n'est comparable qu'à celui du carbone natif, qui possède deux volumes par atome simple; mais ensuite si l'on veut passer de ces gemmes naturels et insolubles aux sels solubles, on est forcé de reconnaître que l'aluminium possède deux états comme le carbone, l'un primitif et l'autre secondaire, dans lequel la double proportion, ayant en premier lieu 4 ou 6 volumes, prend 12 volumes et la densité 1,90.

Dans les sels suivants, on trouve évidemment la double proportion d'aluminium avec 12 volumes.

Sulfate d'alumine tribasique naturel cristallisé.

$\text{Al}^4$ . Poids 341,96 == 12 volumes.

$\text{O}^3$ . — 500 == 6 vol.

$\text{SHO}^4$ . — 612,50 == 16 vol.

9 HO. — 1012,50 == 54 vol.

Poids total, 2266,96 pour 88 volumes.

Densité calculé 1,71. — observée 1,66,

Sulfate d'alumine et de potasse cristallisé.

$\text{K}^4 \text{O}$ . Poids 590 == 18 volumes.

$\text{Al}^4 \text{O}^3$ . — 641,96 == 18 vol.

4  $\text{SHO}^4$ . — 2450 == 64 vol.

24 HO. — 2700 == 144 vol.

Poids total, 6581,96 pour 244 volumes.

Densité calculée 1,74. — observée 1,71.

Le silicate d'alumine, cité pour le volume du silicium, donne également 12 volumes pour la proportion d'aluminium.

En classant l'aluminium d'après le volume qu'il possède ou paraît posséder dans les sels de nos laboratoires, nous inscrirons donc son atome pour 5 volumes, et sa proportion de 4 atomes pour 12 volumes.

#### BARYUM.

La proportion de baryum, de 858 en poids, a été déterminée à 6 volumes dans le chlorure de baryum cité plus haut, ou à 3 volumes par atome.

Les deux sels suivants confirment ce volume par leurs densités.

##### Carbonate de baryte.

Ba <sup>2</sup> .	Poids	858	=	6 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
CO <sup>2</sup>	—	275	=	8 vol.

Poids total, 1253 pour 16 volumes.

Densité calculée 5,45. — observée 5, Persoz.

##### Sulfate de baryte.

Ba <sup>2</sup> .	Poids	858	=	6 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
SHO <sup>4</sup> .	—	642,50	=	16 vol.

Poids total 1570,50 pour 24 volumes.

Densité calculée 4,36. — observée 4,32, Persoz.

Le baryum métal n'est qu'imparfaitement connu dans ses propriétés, et sa densité n'est pas connue. Par le calcul, cette densité s'obtient en divisant 858, le poids de la proportion, par 6 + 3 ou par 9, ce qui donne la densité calculée 9,553.

#### STRONTIUM.

Le strontium, longtemps confondu avec le baryum, en diffère par une densité moindre, mais son volume atomique est le même, ou de 5 volumes par atome. Exemple :

Carbonate de strontiane.

Sr <sup>2</sup>	Poids	548	=	6 volumes.
O.	—	400	=	2 vol.
CO <sup>2</sup>	—	275	=	8 vol.

Poids total, 923 pour 16 volumes.

nsité calculée 3,84. — observée 3,90, Persoz.

Sulfate de strontiane.

Sr <sup>2</sup>	Poids	548	=	6 volumes.
O.	—	400	=	2 vol.
SHO <sup>4</sup>	—	612,50	=	16 vol.

Poids total, 1260,50 pour 24 volumes.

nsité calculée 3,50 — observée 3,59, Karsten.

nitrate de strontiane, cité plus haut, confirme également les  
mes de l'atome du strontium.

CADMIUM.

cadmium paraît être aussi de la troisième série ou avoir trois  
es par atome simple.

Carbonate de cadmium.

Cd <sup>2</sup> .	Poids	696,8	=	6 volumes.
O.	—	400	=	2 vol.
CO <sup>2</sup>	—	275	=	8 vol.

Poids total, 1071,8 pour 16 volumes.

nsité calculée 4,46. — observée 4,42, Hérappall; 4,49,  
en.

Sulfure de cadmium.

Cd <sup>2</sup> .	Poids	696,8	=	6 volumes.
S	—	200	=	6 vol.

Poids total, 896,8 pour 12 volumes.

nsité calculée 4,98. — observée 4,80, sur le sulfure naturel.



Le cadmium métal offre toutefois une exception à la règle générale si son atome possède trois volumes, comme nous croyons le voir et comme on le déduirait d'ailleurs de son analogie avec l'étain, c'est que sa densité à l'état de métal libre serait plus forte que la densité calculée. En effet, la densité calculée du cadmium est 7,74, tandis que par l'observation on lui trouve 8,60.

#### ÉTAIN.

L'examen que nous avons fait du sulfure d'étain justifie la place que nous lui donnons dans la troisième série avec les corps ayant 3 volumes par atome.

L'étain forme trois oxydes, dont un sesqui-oxyde qu'on prend pour un oxyde salin, et dans lequel on peut également chercher la densité de ce métal.

Oxyde d'étain,  $\text{Sn}^4 \text{O}^3$ .

$\text{Sn}^4$ . Poids 1470 = 12 volumes.

$\text{O}^3$  — 500 = 6 vol.

Poids total, 1970 pour 18 volumes.

Densité calculée 6,55. — observée 6,50, Boulay.

A l'état de métal libre, l'étain a pour densité observée 7,29, et sa densité calculée, avec 6 volumes par proportion, est 8,17, c'est-à-dire que le métal libre occupe plus de volume qu'à l'état de combinaison; c'est la règle habituelle.

#### TELLURE.

Les combinaisons de tellure sont peu connues, attendu que ce métal, étant à l'état oxygène comme l'arsenic et l'antimoine, joue le rôle d'acide et ne s'unit qu'aux bases.

Dans son union au plomb, on entrevoit qu'il possède le volume de l'antimoine, avec lequel il est isomorphe, c'est-à-dire 6 volumes par proportion.

**Tellure de plomb.**

Pb<sup>2</sup>. Poids 4294,50 = 6 volumes.

Te<sup>2</sup>. — 802,12 = 9 vol.

Poids total, 2096,62 pour 15 volumes.

Densité calculée 9,54. — observée 9 environ.

Le tellure, dans ce composé, jouant le rôle d'acide par l'électrile, les 9 volumes qui sont attribués à sa proportion n'en valent que 6 à l'état basique, ce qui donne 3 volumes à l'atome simple.

**ANTIMOINE.**

Pour reconnaître le volume de l'antimoine, il faut l'étudier dans ses combinaisons neutres, car dans les antimonures et dans les sulfures, qui sont de véritables sulfides, il présente un volume plus grand que celui qui lui appartient réellement. Le métal libre est aussi à l'état oxygène, et sa densité observée, 6,70, indique que la proportion Sb<sup>4</sup>, du poids de 1613, occupe 16 volumes comme dans le sulfide.

**Sulfide d'antimoine.**

Sb<sup>4</sup>. Poids 1613 = 16 volumes.

S<sup>3</sup> — 600 = 16 vol. (S<sup>6v</sup> + S<sup>6v</sup> + S<sup>6v</sup>).

Poids total, 2213 pour 32 volumes.

Densité calculée 4,64. — observée 4,62, Regnault.

Ces 16 volumes de la double proportion d'antimoine reviennent à 12 dans l'oxyde salin Sb<sup>4</sup> O<sup>3</sup> + Sb<sup>4</sup> O<sup>5</sup> :

Sb<sup>4</sup>. Poids 1613 = 12 volumes

O<sup>3</sup> — 500 = 6 vol.

Sb<sup>4</sup>. — 1613 = 12 vol.

O<sup>5</sup>. — 500 = 10 vol.

Poids total, 4026 pour 40 volumes.

Densité calculée 6,74. — observée 6,72, Karsten.

La double proportion  $Sb^4$  occupant 12 volumes, l'atome simple occupe 5 volumes spécifiques dans les combinaisons neutres et solides.

#### VANADIUM.

Le volume atomique de ce métal n'a pu être encore vérifié et ce n'est que par analogie que nous le plaçons dans cette série qui renferme presque tous les métaux dits acidifiables.

#### PLOMB.

Les sels de plomb déjà examinés, qui sont : le chlorure, l'iodure, le nitrate et le phosphate, nous ont confirmés les 6 volumes de la proportion de ce métal. Nous allons formuler le carbonate et le sulfure pour en compléter l'étude.

##### Carbonate de plomb, $Pb^2 O, CO^2$ .

Pb <sup>2</sup> .	Poids	1294,50	=	6 volumes.
O.	—	100	=	2 vol.
CO <sup>2</sup> .	—	275	=	8 vol.

Poids total, 1569,50 pour 16 volumes.

Densité calculée 6,55. — observée 6,45, Karsten ; 6,47, Breithaup.

##### Sulfure de plomb.

Pb <sup>2</sup> .	Poids	1294,50	=	6 volumes.
S.	—	200	=	6 vol.

Poids total, 1494,50 pour 12 volumes.

Densité calculée 8,50. — observée 7,58, 7,90 et 8,10, dans le sulfure naturel.

Dans cinq des composés cités l'accord étant parfait, il ne reste aucun doute sur les trois volumes de l'atome du plomb.

#### BISMUTH.

Le bismuth à l'état de métal mixte isolé offre, comme l'antimoine, une densité qui diffère notablement de celle qu'il prend dans les sels

neutres; la densité calculée du métal combiné, avec les six volumes par proportion qu'il représente, est de 14,17, tandis que par l'observation on lui trouve 9,90 à l'état de liberté. Mais son état oxique est évident, et c'est un fait bien connu que l'augmentation de volume du bismuth fondu au moment de sa solidification.

Son sulfure est analogue au sulfure d'antimoine, et attendu la nature oxique de ce composé, le métal y occupe également quatre volumes par atome réel au lieu de trois.

Sulfure de bismuth,  $\text{Bi}^4 \text{S}^2$ .

$\text{Bi}^4$ .	Poids	2660	=	16 volumes.
$\text{S}^2$ .	—	400	=	12 vol.
S	—	200	=	4 vol.

Poids total, 3260 pour 32 volumes.

Densité calculée 6,79. — observée 6,50 à 7.

Ce sesqui-sulfure étant isomorphe avec le sulfure d'antimoine, et, comme nous le voyons, offrant les mêmes volumes, nous pouvons en conclure que le bismuth, comme l'antimoine, possède 3 volumes par atome simple et 6 volumes pour la proportion du poids de 1550.

TANTALE OU COLOMBIUM.

Le tantale combiné à l'oxygène forme un sesqui-oxyde jouant le rôle d'acide avec divers oxydes basiques. On connaît surtout sa combinaison avec le fer et le manganèse, que nous allons examiner.

Tantalate de fer et de manganèse.

$\text{Ta}^4$ .	Poids	2507,45	=	12 volumes.
$\text{O}^3$ .	—	500	=	6 vol.
$\text{Fe}^2\text{O}$ .	—	450	=	5 vol.
$\text{Mn}^2\text{O}$ .	—	444,70	=	5 vol.

Poids total, 3502,15 pour 28 volumes.

Densité calculée 8,53. — observée 8 environ.

Le tantale possédant 12 volumes pour la double proportion, l'atome simple aura 3 volumes.

MERCURE.

Dans l'examen que nous avons fait de deux chlorures et de deux iodures de mercure, nous avons trouvé que son atome simple possédait 3 volumes à l'état de combinaison, ou 6 volumes pour la proportion. Plusieurs composés confirment également ce volume atomique.

Oxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}$ .

$\text{Hg}^2$ . Poids 1250 = 6 volumes.

O. — 100 = 2 vol.

Poids total, 1350 pour 8 volumes.

Densité calculée 11,25. — observée 11,20, Karsten.

Sulfure de mercure,  $\text{Hg}^2\text{S}$ .

$\text{Hg}^2$ . Poids 1250 = 6 volumes.

S. — 200 = 6 vol.

Poids total, 1450 pour 12 volume.

Densité calculée 8,05. — observée par Boullay 8,12.

Tous les métaux se trouvent ainsi classés dans les trois séries d'après leurs volumes atomiques simples, moins un seul, le potassium, dont les 16 volumes de la double proportion n'ont d'analogie que dans les composés, et que nous plaçons en dehors des séries avec l'ammoniaque.

POTASSIUM.

Ce métal présente un volume exceptionnel qui ne permet pas de le classer dans les trois séries qui contiennent tous les autres métaux.

Nous avons démontré les seize volumes de la double proportion de potassium dans son chlorure, son bromure, son nitrate, son sulfate, et nous allons voir si son carbonate donne également seize volumes pour les quatre atomes.

Carbonate de potasse.

K <sup>4</sup> .	Poids	490	=	16	volumes.
O.	—	100	=	2	vol.
CO <sup>2</sup>	—	275	=	8	vol.

Poids total, 865 pour 26 volumes.

Densité calculée 2,22, — observée 2,26, Karsten.

Si la proportion de 4 atomes de potassium = 16 vol., l'atome  $\text{K}^4 = 4$  volumes.

Dans nos recherches sur l'équivalent d'ammoniaque,  $\text{AzH}^3$ , nous nous étions conduit à prendre cette base pour 16 vol. également; nous avons comparé ces corps dans leurs combinaisons avec le chlore et l'acide nitrique. Avec cette ressemblance dans les volumes, et attendu le volume exceptionnel du potassium, ne pourrait-on pas dire que ce métal se laissera quelque jour dédoubler en deux ou plusieurs éléments?

Le même soupçon peut évidemment planer sur les corps oxygènes, comme le chlore, le brome et l'iode, présentent des volumes doubles et triples des volumes ordinaires, en même temps qu'une valeur spécifique atomique double de celle des autres métalloïdes.

Volumes apparents des corps impondérables dans leurs combinaisons avec les corps pondérables.

En abordant cette question, nous déclarons que nous ne prétendons pas être arrivé à la solution, et que nous voulons seulement montrer les indices des volumes qu'on peut attribuer aux deux corps impondérables simples, c'est-à-dire à l'éthérile et à l'électrile, dans leurs combinaisons aux corps pondérables.

En faisant la recherche du volume solide de l'atome de soufre, nous avons démontré qu'à l'état basique, par suite de sa combustion avec le gaz oxygène, il possédait quatre volumes spécifiques, et que le même atome de soufre, jouant le rôle de corps oxygène dans les sulfures, occupait six volumes, c'est-à-dire deux volumes de plus. Or, le soufre étant naturellement basique, puisqu'il se rend au pôle

négalif de la pile, s'il prend l'affinité contraire en augmentant de volume, c'est évidemment en formant une combinaison qu'on pourrait appeler un acide par l'électrile, et qui peut se représenter par la formule  $SEl^2$ , comparable à l'acide sulfureux  $SO^2$ , et dans ce cas on doit attribuer aux deux atomes d'électrile les deux volumes accusés en plus dans l'atome de soufre oxique des sulfures.

Mais ce n'est pas seulement sur le soufre libre ou combiné que nous avons constaté ces deux volumes ajoutés par l'électrile, nous l'avons vu dans les mêmes conditions sur le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le tellure, etc. On ne peut donc révoquer en doute l'accroissement de volume des corps basiques passés à l'état oxique par suite de leur combinaison à l'électrile.

Les métaux à l'état mixte paraissent combinés à l'électrile sans prédominance de ce dernier corps, à l'exception de quelques métaux acidifiables, et leurs volumes sont en général plus grands qu'à l'état de combinaison dans les sels neutres; mais cette différence de volume est ordinairement faible et variable pour chaque métal. On conçoit que dans la combinaison d'un corps cohérent avec un corps d'une parfaite élasticité, comme l'électrile, le volume de ce dernier corps peut être réduit presque à zéro. Il n'en est pas de même lorsque l'union chimique de l'électrile s'effectue avec un corps très-léger et dépourvu de cohésion comme doit être l'hydrogène simple; dans ce cas nous voyons apparaître un gaz dont l'élasticité et le volume, quoique modifié par la pression atmosphérique, donne l'idée des propriétés de l'électrile libre. Nous avons démontré comment la formation du gaz hydrogène au pôle positif de la pile provenait de la combinaison de l'électrile, arrivant à l'état de courant, avec l'hydrogène simple provenant de la décomposition de l'eau.

Le volume de l'éthérile est également appréciable dans ses combinaisons aux corps oxiques, d'où naissent les corps mixtes comburants, tels que le gaz oxygène, le gaz azote, le gaz chlore, le brome et l'iode. Il est remarquable que sur les six corps oxiques combinés à l'éthérile, quatre soient naturellement gazeux et les deux autres facilement gazéifiables; on doit en conclure que les corps oxiques sont par eux-mêmes très-peu cohérents.

L'iode et le brome libres et solides accusent nettement l'éthérile

qu'ils contiennent en combinaison; dans les acides combinés leurs proportions, de 24 volumes à l'état libre, reviennent à 18 volumes.

Les oxydes basiques et les acides accusent aussi l'électrile ou l'éthérile qu'ils tiennent en combinaison : un oxyde libre de la deuxième série est formé de quatre volumes de métal, de deux volumes d'oxygène et de deux volumes d'électrile; dans les sels neutres les deux volumes d'électrile ont disparu.

Les acides simples, doubles et triples possèdent généralement, avant la combinaison aux oxydes, deux, quatre ou six volumes de plus par équivalent, qu'ils doivent à l'éthérile qu'ils contiennent en proportion définie. En traitant de la théorie de la pile, nous avons expliqué que cet éthérile des acides pouvait être à volonté transformé en calorique par union directe à l'électrile du corps combustible, ou former un courant d'électricité positive, et dans les deux cas, cette élimination est la cause de la perte de volume qu'éprouve l'acide en se combinant.

**Comparaison des volumes spécifiques ou atomiques obtenus par divers physiciens avec ceux qui résultent de la théorie des volumes solides.**

Nous avons cité au commencement de ce mémoire les divers physiciens qui se sont occupés de rechercher les volumes spécifiques des atomes solides, en prenant pour méthode la division du poids atomique par la densité.

Nous avons nommé M. Dumas, dont la méthode était inverse de celle qui a été suivie depuis, puisqu'il divisait la densité des corps élémentaires solides par les poids atomiques. Il prouvait de cette manière que pour obtenir un volume égal, il fallait 23 atomes de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et de manganèse; 17 atomes de platine, de palladium, d'iridium, d'osmium, de chrome, de titane, de zinc; 15,5 atomes d'or et d'argent; 7,7 de bismuth et de tellure; 8,4 d'antimoine, et 8,7 atomes de plomb, de sélénium et de phosphore. Les vingt corps élémentaires observés donnaient ainsi six groupes d'atomes que rien ne reliait entre eux. D'ailleurs les grands nombres, dans cette manière d'opérer, expriment les petits volumes.

L'attention des physiciens cependant fut appelée sur ce sujet,



mais, ainsi que nous l'avons déjà observé, la méthode d'examen fut changée; on divisa le poids atomique du corps élémentaire solide par sa densité, et on appela volume spécifique le produit obtenu au quotient.

M. Persoz, en France, MM. Schröerer et Kopp, en Allemagne, publièrent successivement leurs recherches. Ce dernier ne s'arrêta pas à la détermination des corps élémentaires libres, mais il rechercha aussi quels étaient les volumes des parties constituantes des sels, tels que les oxydes et les acides. Sa méthode consiste le plus souvent à soustraire du volume total du sel le volume du métal, et à attribuer à l'acide et à l'oxygène de l'oxyde le reste de la somme des volumes.

Dans ces déterminations, les diminutions constantes de volumes qu'éprouvent les métaux en passant à l'état d'oxydes, et des oxydes en entrant dans les sels par leur combinaison aux acides, amènent une perturbation constante, et, malgré toute l'habileté du physicien, le forcent à supposer souvent au même corps des volumes divers pour des composés analogues. Nous ne pouvons pas entrer ici dans les détails critiques de ce travail, d'ailleurs très-remarquable et qui a fait sensation dans le monde savant, nous nous bornerons à énumérer les résultats obtenus par M. Kopp, pour démontrer qu'après ces travaux, la question des volumes spécifiques étant déclarée approfondie, on n'en restait pas moins dans les termes primitifs quant aux groupes déjà signalés par M. Dumas, ces groupes étant nombreux, mal définis, et n'ayant pas entre eux les liaisons que présentent nos trois séries dont les volumes sont multiples les uns des autres.

Les métaux qui par leurs volumes sont rangés dans notre première série, ont été assez bien déterminés par M. Kopp, en divisant le poids atomique par la densité. Les cinq métaux qu'il détermine ainsi sont le fer, le cobalt, le cuivre, le manganèse et le nickel; il leur donne 44 volumes, il faudrait 45.

Ceux de la seconde série, auxquels nous donnerions 60 volumes, et qui sont au nombre de 48, sont indiqués avec des chiffres extrêmement variés: l'iridium, l'osmium, le palladium, le platine et le rhodium, pour 57 volumes; l'or pour 63, le molybdène et le tungstène pour 69, le titane pour 55, le zinc pour 58 volumes; à

L'argent, pour le double atome, il donne 450 volumes. Les autres métaux de la série, qui sont le calcium, le magnésium, le zirconium, le thorium, ne sont pas déterminés.

Les métaux de la troisième série, auxquels nous donnerions 90 volumes, ont aussi des chiffres très-variés : le plomb 114, le bismuth 155, l'antimoine 120, le cadmium 81, l'étain 101, le mercure 95 volumes. D'autres métaux de la même série ne sont pas déterminés ; tels sont le barium, le strontium, le tellure, le vanadium, le tantale, etc.

On voit combien ces résultats diffèrent des nôtres ; ils viennent il est vrai d'une source différente : la densité des corps élémentaires libres les a produits, et nous avons pris tous les nôtres dans les composés neutres, où ils possèdent véritablement le volume primitif.

Les métalloïdes déterminés dans leurs volumes, par M. Kopp, sont en petit nombre, et ceux qui le sont portent pour la plupart des indications de plusieurs volumes pour le même corps, ainsi que nous allons le voir :

Oxygène. Son volume spécifique est représenté par 16, 52 et 64. Le chiffre véritable est pour nous 50.

Ce corps essentiel a donc été bien mal apprécié dans son volume, qui est unique comme celui de tout corps qui se combine avec son affinité propre.

Le phosphore est porté pour 111 volumes. Son volume, dans les phosphates, correspond à 60.

Le soufre, porté pour 101 volumes, en possède aussi 60 dans les sels, et 80 dans les sulfures.

L'arsenic, porté pour 80 volumes, en possède 60.

Les volumes atomiques de l'azote, de l'hydrogène, du carbone, du bore et du silicium, ne sont point indiqués.

Le chlore est supposé occuper dans les chlorures, tantôt 176 et tantôt 245 volumes.

Avec les métalloïdes si mal déterminés et des chiffres si souvent éloignés des volumes réels pour les métaux, M. Kopp ne pouvait expliquer les volumes des sels par les volumes de leurs éléments ; il s'est borné à donner, pour plusieurs d'entre eux, des tables dans lesquelles le volume spécifique total du sel, étant obtenu en divisant

le poids atomique par la densité, est partagé entre l'acide et l'oxygène de l'oxide d'une part et le métal de l'autre. Ainsi un carbonate est expliqué par  $\text{Co}^2 + \text{O} = 151$  volumes, plus le volume du métal, soit pour l'argent 150 volumes.

Un sulfate, soit le sulfate de cuivre, par  $\text{Cu} = 44$  volumes,  $\text{SO}^2 + \text{O} = 236$  volumes.

Un nitrate, soit le nitrate de plomb, par  $\text{Pb} = 114$  volumes,  $\text{N}^2 \text{O}^4 + \text{O} = 558$  volumes.

Mais le volume de l'acide carbonique, dont la formule par la théorie des volumes solides est si simple :  $\text{C} = 4$  volumes,  $\text{O}^2 = 4$  volumes, total 8 volumes, reste caché dans ces 151 volumes.

L'acide sulfurique contient 1 atome de soufre qui est déterminé, par M. Kopp, à 101 volumes ; il reste donc 155 volumes, sur les 236 volumes, à attribuer à  $\text{O}^3 + \text{O}$ , ce qui donne à O, 54 volumes environ, et ce nombre de volumes est en désaccord avec les 16, 52 ou 64 volumes attribués à ce corps.

Pour nous, on sait que l'acide sulfurique  $\text{SHO}^4$  est représenté par  $\text{S} = 4$  volumes,  $\text{H} = 4$  volumes,  $\text{O}^4 = 8$  volumes, total 16 volumes.

L'acide nitrique, formulé dans  $\text{AzO}^5 + \text{O} = 558$  volumes, reste aussi totalement inconnu dans son propre volume, tandis que, tel que nous l'avons étudié, il s'est révélé dans la formule  $\text{NH}^3\text{O}^4$  avec 24 volumes ; savoir :  $\text{N} = 4$  volumes,  $\text{H}^2 = 8$  volumes,  $\text{O}^6 = 12$  volumes.

Il est donc démontré que dans les déterminations des volumes atomiques obtenus jusqu'ici sur les corps élémentaires à l'état de liberté, ou par l'examen des composés binaires et des sels, les physiciens n'ont fait que des recherches incomplètes. Un grand nombre de corps élémentaires essentiels, y compris l'oxygène, n'ont pas été déterminés ; la plus grande partie des autres l'ont été avec des volumes apparents qui ne sont pas les leurs. Dans l'ensemble il n'y a nulle liaison ; quelques groupes apparaissent, mais ils sont isolés les uns des autres ; les deux tiers des corps déterminés ne sont pas groupés, et ils ont des volumes exprimés par des nombres aussi variés que leurs poids atomiques. Dans les formules des corps binaires et des sels, les éléments sont représentés en volumes par des nombres qui ne sont ni semblables ni multiples les uns des autres ;

en un mot, la vérité manque aux déterminations, la théorie manque aux formules.

Formule de la loi des volumes solides.

La recherche des volumes comparés des atomes solides à laquelle nous nous sommes livrés par des spéculations théoriques, par des calculs et des recherches expérimentales leur servant de contrôle, ne constituerait qu'une étude intéressante si nous n'étions arrivés à signaler qu'une suite de faits isolés les uns des autres; mais nous croyons qu'il n'en est point ainsi de nos déterminations des volumes atomiques.

La découverte que nous avons faite du rapport simple des volumes solides des atomes, qui sont entre eux comme les nombres 3, 4 et 6, nous semble avoir une signification assez élevée pour qu'on lui donne le nom de loi.

Cette loi repose : 1° sur la détermination des volumes atomiques des corps simples pris à l'état solide dans les composés neutres; 2° sur la relation de ces volumes atomiques, égaux ou multiples simples les uns des autres, dans les corps composés, cette relation établissant la théorie des combinaisons définies en proportions multiples.

Par l'étude que nous venons de faire des volumes atomiques des corps élémentaires, comparés entre eux dans le rapport le plus simple, nous venons de voir qu'à l'exception de quatre, qui ne sont comparables qu'aux corps composés, tous les autres corps simples se classent en trois séries qui sont entre elles comme 3, 4 et 6 dans les proportions ordinaires de deux atomes pour l'oxygène et les métaux, et dans les proportions d'un seul atome pour les métalloïdes.

Sur quarante-neuf corps simples comparés dans les trois séries, sept possèdent trois volumes par proportion; savoir :

Le glucinium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre. Ils forment la première série.

Dix-neuf possèdent quatre volumes par proportion de deux atomes, et deux volumes par atome simple; savoir : l'oxygène, le sodium, le lithium, le magnésium, le calcium, le zirconium, le thorium, le titane, le zinc, le molybdène, l'uranium, le tungstène,

le rhodium, le **palladium**, l'argent, l'or, le **platine**, l'osmium et l'iridium.

On peut joindre à cette série les huit métalloïdes qui forment avec l'oxygène la généralité des oxacides puissants ; savoir : le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, l'hydrogène, le carbone, le bore, le **silicium**, et deux corps oxiques, l'azote et le fluor. Ces **vingt-neuf corps** forment la deuxième série. Les volumes et les chaleurs **spécifiques** des proportions de ces métalloïdes sont les mêmes que celles des proportions des dix-huit métaux, mais, déterminés par la capacité de saturation, cette proportion ne vaut qu'un atome simple.

Douze autres métaux possèdent six volumes spécifiques par proportion et trois volumes par atome. Ils forment la troisième série ; savoir : l'aluminium, le baryum, le strontium, le cadmium, l'étain, le tellure, l'antimoine, le vanadium, le plomb, le bismuth, le tantale et le mercure.

Telles sont les déterminations qui constituent la première partie de cette loi.

La simplicité du rapport de ces volumes atomiques solides, dans les composés en proportions définies, forme la seconde partie de la loi.

Les combinaisons des neuf métalloïdes de la deuxième série avec l'oxygène constituent cette classe de composés oxiques par la prédominance de l'affinité de l'oxygène, qu'on a nommé les oxacides.

La constitution des oxacides est jusqu'ici une véritable confusion ; leurs formules, établies sous l'empire d'une mauvaise théorie avec des proportions atomiques exclusivement représentées par des poids, jurent avec toute théorie chimique raisonnable. Il fallait une règle fixe pour ramener ces composés à leurs véritables formules ; cette règle, nous l'avons trouvée dans la loi des volumes solides, établissant que le rapport simple ou multiple simple existe dans tous les composés bien formulés. C'est ainsi que nous avons reconnu trois classes d'oxacides que nous nommons les **acides simples**, les **acides doubles** et les **acides triples**, dont les formules en volumes ont un ordre simple et invariable.

Un atome basique s'unissant à deux atomes d'oxygène constituent un **acide simple**. Tels sont les acides carbonique, hydrique, sulfureux, etc. Leurs formules en volumes sont :

C<sup>4v</sup>. O<sup>8v</sup>. — 4 volumes de carbone et 4 volumes d'oxygène.

H<sup>4v</sup>. O<sup>8v</sup>. — 4 volumes d'hydrogène et 4 volumes d'oxygène.

S<sup>4v</sup>. O<sup>8v</sup>. — 4 volumes de soufre et 4 volumes d'oxygène.

Total, pour chaque acide, 8 volumes.

Ces acides n'ont pas varié dans leurs formules, mais on n'avait pas su distinguer leur véritable caractère.

Deux atomes basiques s'unissant à quatre atomes d'oxygène forment un acide double; ordinairement c'est l'hydrogène qui double les autres métalloïdes. Exemple: l'acide sulfurique SH O<sup>4</sup>, l'acide borique BH O<sup>4</sup>.

Ces acides, formulés en volumes, donnent :

S<sup>4v</sup>. H<sup>4v</sup>. O<sup>8v</sup>. Total, 16 volumes.

B<sup>4v</sup>. H<sup>4v</sup>. O<sup>8v</sup>. — 16 volumes.

Les acides doubles sont formés des éléments de deux acides simples; on les formule ordinairement par un atome de base + O<sup>3</sup>, constitution à laquelle on peut les ramener par l'action du feu, mais en changeant leurs propriétés.

Les acides triples sont formés par l'union de trois atomes basiques à six atomes d'oxygène. Exemple: l'acide phosphorique Ph<sup>2</sup>H, O<sup>6</sup>, l'acide arsénique As<sup>2</sup>H, O<sup>6</sup>.

Ces acides sont représentés en volumes par

Ph<sup>8v</sup>. H<sup>4v</sup>. O<sup>12v</sup>. Total, 24 volumes.

As<sup>8v</sup>. H<sup>4v</sup>. O<sup>12v</sup>. — 24 volumes.

Les acides triples possèdent les éléments de trois acides simples. En altérant le composé Ph<sup>2</sup>H O<sup>6</sup> par le feu, on en sépare H O, et il reste Ph<sup>2</sup> O<sup>5</sup>. Cet acide altéré est considéré comme l'acide phosphorique, de sorte qu'on a en chimie, aujourd'hui, les acides

CO<sup>2</sup>, SO<sup>3</sup>, Ph<sup>2</sup> O<sup>5</sup>, et de plus Cl<sup>2</sup> O<sup>7</sup>.

Ce dernier représentant l'acide perchlorique. En réalité ces formules irrégulières n'existent pas.

Les oxacides réguliers, ayant pour base les métalloïdes, ont bien dans les sels non altérés, ainsi que nous l'avons prouvé dans les formules, l'atome de base et deux atomes d'oxygène, ou deux atomes de base et quatre atomes d'oxygène, ou trois atomes de base et six

atomes d'oxygène; et les acides combinés et solides sont représentés par 8, 16 et 24 volumes. Remarquons encore que dans ces acides le volume de la base est égal au volume de l'oxygène.

Les métaux, en s'unissant à l'oxygène, forment également des oxydes dont les rapports des volumes sont très-simples.

Dans chaque série il existe trois sortes d'oxydes :

1° Le protoxyde, dans lequel deux atomes de métal sont unis à un atome d'oxygène, et dont les volumes sont :

Pour la 1 <sup>re</sup> série	M <sup>3v.</sup>	O <sup>2v.</sup>
2 <sup>me</sup> série	M <sup>4v.</sup>	O <sup>2v.</sup>
3 <sup>me</sup> série	M <sup>6v.</sup>	O <sup>2v.</sup>

2° Le sesqui-oxyde, dans lequel quatre atomes de base sont unis à trois atomes d'oxygène.

Pour la 1 <sup>re</sup> série	M <sup>6v.</sup>	O <sup>6v.</sup>
2 <sup>me</sup> série	M <sup>8v.</sup>	O <sup>6v.</sup>
3 <sup>me</sup> série	M <sup>12v.</sup>	O <sup>6v.</sup>

3° Le bioxyde, dans lequel deux atomes de métal sont unis à deux atomes d'oxygène.

Pour la 1 <sup>re</sup> série	M <sup>3v.</sup>	O <sup>4v.</sup>
2 <sup>me</sup> série	M <sup>4v.</sup>	O <sup>4v.</sup>
3 <sup>me</sup> série	M <sup>6v.</sup>	O <sup>4v.</sup>

On admet de plus l'existence des trioxydes pour certains métaux; mais par l'examen attentif que nous avons fait des oxydes métalliques et sur lequel nous reviendrons dans le cours de ce traité, nous sommes arrivés à conclure que ce qu'on prenait pour un trioxyde hydraté jouant le rôle d'acide avec la formule  $M, O^3 + H O$ , était un acide à double base ayant pour formule  $M H O^4$ . Le bioxyde, qui constitue ordinairement un composé neutre, est donc en réalité le degré maximum d'oxydation des métaux.

Les protoxydes ont une affinité puissante pour les acides; les sesqui-oxydes viennent ensuite, et s'unissent aussi aux acides pour former les sels; les bioxydes sont indifférents, et nous nous rendons parfaitement compte de ces différences de propriétés en jetant un coup d'œil sur leurs formules en atomes réels.

Le protoxyde possède 1 atome de base pour 1 atome d'oxygène.

Le sesquioxyle, 1 1/2 atome de base pour 1 d'oxygène.

Le bioxyde, 2 atomes de base pour 2 d'oxygène.

C'est-à-dire que dans le premier oxyde il reste un atome de base combustible à brûler; un demi-atome dans le deuxième, et rien dans le troisième. Le protoxyde doit donc avoir une affinité = 1, le sesquioxyle = 1/2, et le bioxyde = 0.

Les sels neutres des acides simples peuvent être représentés en volumes par six formules.

Sels de protoxydes, l'acide simple étant l'acide sulfureux.

1<sup>re</sup> série  $M^{3v} \cdot O^{2v} + S^{4v} \cdot O^{4v}$ .

2<sup>me</sup> série  $M^{4v} \cdot O^{3v} + S^{4v} \cdot O^{4v}$ .

3<sup>me</sup> série  $M^{6v} \cdot O^{2v} + S^{4v} \cdot O^{4v}$ .

Sels de sesquioxides.

1<sup>re</sup> série  $M^{6v} \cdot O^{6v} + 3 S^{4v} \cdot O^{4v}$ .

2<sup>me</sup> série  $M^{6v} \cdot O^{6v} + 3 S^{4v} \cdot O^{4v}$ .

3<sup>me</sup> série  $M^{12v} \cdot O^{6v} + 3 S^{4v} \cdot O^{4v}$ .

Dans ces sels neutres des acides simples, comme dans les sels bi-basiques des acides doubles et les sels tribasiques des acides triples, le rapport du volume de l'oxygène de l'acide est au volume de l'oxygène de l'oxyde comme 2 est à 1.

Ce tableau des relations de volumes dans les oxacides des métaux, dans les oxydes des trois séries et dans les sels qui résultent de l'union des oxacides simples aux oxydes basiques, suffisent pour montrer la régularisation et l'harmonie qu'apporte dans les formules des composés la loi des volumes solides.

Nous l'avons dit, s'il y a une bonne détermination des volumes solides des atomes comparés, et qu'une théorie nouvelle naisse du rapport simple de ces volumes dans les corps comparés, il y a loi; nous croyons donc pouvoir la formuler ainsi :

1<sup>o</sup> Les atomes des corps simples à l'état solide ou primitif sont représentés par des volumes simples ou multiples simples les uns par rapport aux autres, comme 3, 4 et 6.



2° Dans les unions chimiques en proportions définies les atomes conservent des relations de volumes, simples ou multiples simples, qui constituent la théorie des combinaisons en volumes solides.

Influence probable de la forme et du volume atomique sur les proportions définies.

Les corps élémentaires de genres différents s'unissant en vertu de leurs affinités complémentaires en un petit nombre de proportions définies, nous en avons conclu que l'affinité était la cause première et directe de la combinaison, mais qu'elle ne pouvait, en elle-même, être la cause des unions définies qui se forment en deçà et au delà du point de saturation, et qu'il fallait chercher dans les propriétés physiques des atomes une condition amenant à ce résultat.

Le poids atomique écarté, attendu la nullité de son influence, nous avons constaté qu'en supposant aux atomes solides des volumes simples ou multiples d'un petit nombre et des formes cristallines régulières, nous arrivions, par la nécessité d'un arrangement géométrique, à l'explication de ce phénomène chimique d'un si haut intérêt.

Nous venons de rechercher et de constater les volumes relatifs des atomes solides, et ces volumes sont précisément égaux entre eux ou multiples simples comme 3, 4 et 6. Il suffirait donc que la forme cristalline des atomes fût reconnue pour que la cause des proportions multiples fût expliquée.

Mais les atomes, tels qu'ils sont admis par tous les chimistes, sont les corps simples arrivés à la dernière limite de la division, et ne sont point appréciables à l'état d'isolement; il n'y a donc pas possibilité d'observer leurs formes. Les déductions seules conduisent à conclure en faveur des formes régulières et cristallines des atomes. En effet, beaucoup de corps simples peuvent s'obtenir en masses cristallines ou cristaux, et ces cristaux peuvent se subdiviser en une infinité de cristaux toujours réguliers qui deviennent de plus en plus petits et finissent par échapper à nos investigations. De même si nous réunissons un nombre suffisant d'atomes dissous, dont nous opérons ensuite la solidification, nous voyons se former bientôt des cristaux mesurables augmentant de volume, mais toujours les mêmes; la cristallisation du corps simple donne le même résultat.

On peut donc en conclure avec raison que chaque atome possède une forme régulière qui lui est propre, et que c'est la forme cristalline de l'atome qui engendre celle du cristal.

La détermination des volumes solides vient encore ajouter aux présomptions en faveur de la forme régulière des atomes, car on ne concevrait pas comment les atomes du même corps, possédant des formes irrégulières, reviendraient tous au même volume. La certitude que nous possédons des volumes égaux ou multiples simples des atomes solides, nous permettrait seule de répondre affirmativement à la question que nous nous sommes posée relativement à la cause probable des combinaisons multiples, car, en refusant d'admettre pour les atomes une forme cristalline que tout démontre, il faudrait toujours reconnaître que les atomes, quelles que soient leurs formes à l'état d'isolement, prennent la forme cristalline au moment même où ils se réunissent en cristaux, et qu'il en résulte la même nécessité d'un de ces arrangements symétriques dont nous avons indiqué des exemples.

Nous concluons donc en disant : Les corps se combinent en vertu de leurs affinités, mais les volumes et les formes régulières des atomes nécessitent un arrangement géométrique qui ne leur permet dans l'union que les rapports simples ou multiples de ces volumes solides.

L'affinité n'amènerait la proportion définie qu'au point de la saturation, c'est-à-dire qu'il y aurait par son effet combinaison d'un atome A à un atome B, tandis que la condition du volume et de la forme des atomes y ajoute l'union de A à 2 B et de B à 2 A lorsque le point de saturation ne peut être atteint.

La connaissance des volumes atomiques solides peut-elle aider à la détermination des atomes ?

Nous connaissons deux modes de détermination de la valeur des atomes, qui sont : la capacité de saturation et la chaleur spécifique. Ces deux moyens lorsqu'ils s'accordent sont parfaitement concluants ; mais il existe des corps élémentaires dont les capacités de saturation ne concordent pas avec les chaleurs spécifiques atomiques, et pour ceux-là, un troisième moyen de détermination est nécessaire.

Ce troisième moyen de détermination, c'est l'examen des volumes

atomiques solides tels que nous venons de les constater. Ainsi la généralité des métaux nous ayant offert des volumes semblables ou multiples simples les uns des autres, que nous représentons, pour les proportions de deux atomes, par 3, 4 et 6 volumes, nous serions fondés à révoquer en doute un atome qui se présenterait avec un volume ne rentrant pas dans les trois séries ou présentant des volumes fractionnés. Le cas de volumes entiers, mais doubles de ceux de la deuxième série, s'est présenté pour l'argent déterminé sur la capacité apparente de saturation; mais les huit volumes de la proportion d'argent, possédant une chaleur atomique = 80 quand les autres proportions simples possèdent 4 volumes et 40 de chaleur atomique, la double proportion, formant 4 atomes, se trouve ainsi dévoilée. Le sodium, possédant également huit volumes pour sa grande proportion et 80 de chaleur atomique, doit être déterminé de même.

Pour les métalloïdes basiques : l'hydrogène, le soufre, le bore, le carbone, etc, la valeur de l'atome coïncidant par exception avec la proportion = 40 de chaleur atomique, il se trouve que le volume est également doublé, mais la capacité de saturation est trop évidente pour ne pas faire loi.

Le volume atomique solide est encore utile à la détermination des atomes lorsqu'il s'accorde avec la capacité de saturation et la chaleur spécifique, car, pour certains corps élémentaires essentiels, on ne saurait trop multiplier les preuves d'une bonne détermination. C'est ainsi que pour l'oxygène le volume atomique solide vient donner son appui à la détermination par la capacité et par la chaleur spécifique. L'atome d'oxygène par la capacité de saturation n'atteint que la demi-valeur d'une proportion de métal; sa chaleur spécifique atomique est 20 quand celle de la proportion de métal est 40. Quel est maintenant le rapport en volumes d'un atome d'oxygène comparé à un atome métallique de la deuxième série, qui est la série pair et la plus forte, comprenant dix-huit métaux? L'atome d'oxygène = 2 volumes, l'atome métallique ordinaire = 4 volumes.

Le volume atomique de l'oxygène démontre donc une troisième fois l'erreur qui a été commise en prenant les atomes des métaux dans leurs protoxydes; car ces atomes ne sont nullement les équivalents de la proportion d'oxygène prise pour l'unité de compa-

raison. Il y a donc nécessité de diviser par deux les atomes des métaux, tels qu'on les a pris, pour en faire des atomes réels.

Le volume spécifique atomique, lorsqu'il indique des volumes doubles ou quadruples des volumes ordinaires pour des atomes dont les chaleurs spécifiques sont également doubles et quadruples, est aussi une indication de doute de la simplicité du corps auquel il s'applique, et qui peut mettre les chimistes sur la voie d'utiles découvertes. Nous avons vu que la proportion de potassium possédait le volume et la chaleur spécifique de l'équivalent d'ammoniaque; que le brôme et l'iode possédaient le volume d'un acide triple. Les corps sont donc mieux appréciés quand on ajoute à la connaissance des véritables éléments des affinités propres de l'un ou l'autre genre, des atomes réels en poids, celle des volumes atomiques qui se retrouvent toujours les mêmes dans les composés neutres et solides.

#### Relations de la loi des volumes solides avec l'isomorphisme.

Nous n'avons point invoqué directement l'isomorphisme pour la détermination des atomes, parce que c'est un moyen comparatif applicable surtout aux bases métalliques entre elles, et que nous voulions comparer tous les corps à l'oxygène.

La détermination des métaux par leurs sels, en déclarant de formules semblables les oxydes qui reproduisent les mêmes formes cristallines, est d'ailleurs bien connue et généralement bien appliquée, et nous nous sommes appuyés souvent des proportions ainsi obtenues pour en conclure les atomes réels; mais nous croyons qu'on peut mieux comprendre l'isomorphisme par son rapprochement de la loi des volumes solides.

Selon M. Mitscherlich, les sels et en général les composés qui ont la même formule atomique, possèdent aussi la même forme cristalline fondamentale, et c'est ce qui explique comment les corps appelés isomorphes peuvent se remplacer les uns les autres dans un sel sans altérer la forme du cristal autrement qu'en modifiant la forme de ses angles. Ainsi, d'après cette loi, les divers protoxydes, en se combinant aux mêmes acides, devraient donner des sels isomorphes. Il devrait en être de même des sesquioxydes, et comme ces deux classes d'oxydes constituent la généralité des composés basiques qui jouis-

sent de la propriété de se combiner aux acides, il en résulterait qu'en général les sels métalliques ne devraient posséder que deux formes cristallines fondamentales, tandis qu'en réalité ces sels se divisent inégalement entre tous les systèmes cristallins qui sont au nombre de six.

On peut donc croire que la loi de l'isomorphisme a été posée d'une manière trop générale, et qu'il y aurait à examiner si les corps véritablement isomorphes ne sont pas plutôt ceux qui possèdent les mêmes volumes atomiques, et forment des oxydes de même formule. Ils seraient alors divisés en trois séries comme les atomes classés par leurs volumes solides.

Les protoxydes de la première série, formulés en volumes par  $M^{3v} \cdot O^{2v}$ , donneraient ainsi des composés isomorphes avec les mêmes acides. Ces protoxydes sont ceux de chrome, de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse et de cuivre. Ces six oxydes sont isomorphes, le fait est bien constaté.

Les protoxydes de la deuxième série, formulés par  $M^{4v} \cdot O^{2v}$ , qui sont ceux de calcium, de magnésium, de zinc, de thorium, de titane, de tungstène, de molybdène, de palladium, d'or, de platine, d'osmium et d'iridium, sont aussi reconnus isomorphes pour la plupart.

Les protoxydes de la troisième série,  $M^{6v} \cdot O^{2v}$ , qui seraient également isomorphes entre eux, sont ceux de baryum, de strontium, de cadmium, d'étain, de tellure, d'antimoine, de vanadium, de plomb, de bismuth, de tantale et de mercure. C'est encore un fait constaté pour la majeure partie de ces corps.

Les sels de sesquioxides, dans chaque série, seraient également isomorphes, ce qui porterait à six les systèmes cristallins des sels métalliques.

La condition d'un même volume spécifique a déjà été posée par M. Kopp, entre les corps réellement isomorphes; mais, comme il admettait pour les corps élémentaires des volumes très-variés, il était dans une condition toute différente. Il y aurait donc lieu de reprendre la question en comparant entre eux avec soin les sels des six espèces d'oxydes que nous venons d'énumérer en établissant déjà, pour les sels des trois séries de protoxydes, un isomorphisme constaté.

Relations de la loi des volumes solides avec la loi des volumes gazeux.

MM. Gay-Lussac et de Humboldt ont trouvé que les corps gazeux se combinaient en volumes égaux ou multiples les uns des autres, et leur découverte, qui n'embrasse qu'un petit nombre de corps, a reçu le nom de loi de combinaison des gaz.

Cette loi diffère essentiellement de la loi des volumes solides, car les corps passés à l'état gazeux sont mesurés avant l'union, et nous ne considérons les corps élémentaires que ramenés à leurs volumes dans leurs combinaisons neutres et solides.

La loi des volumes solides, dont nous venons de poser les bases, est d'ailleurs une loi générale dont la loi de combinaison des gaz n'est qu'une extension particulière; car les éléments ramenés par la combustion jusqu'à la neutralité possèdent leurs volumes primitifs, et les gaz que concerne la loi de Gay-Lussac sont, ainsi que nous l'avons démontré, des corps élémentaires pondérables combinés à des corps impondérables de genre différent, dont les volumes dérivent des volumes primitifs de leurs éléments.

C'est ainsi qu'un atome d'eau solidifié par combinaison est représenté en volumes solides par quatre volumes d'hydrogène et deux volumes d'oxygène, et cet atome d'eau, décomposé par les deux courants de la pile, en prenant un volume deux mille fois plus grand, donne encore le rapport de quatre volumes de gaz hydrogène pour deux volumes de gaz oxygène. L'hydrogène, en se combinant à l'électrile du pôle négatif, et l'oxygène, en se combinant à l'éthérile du pôle positif, ont conservé leurs rapports en volumes.

Mais tous les corps gazéifiables ne conservent pas leurs rapports en volumes en passant à l'état de gaz libres, ils sont quelquefois multiples ou sous-multiples les uns des autres, c'est pourquoi la loi des volumes atomiques gazeux, dont Gay-Lussac est également l'auteur, ne se vérifie pas pour le soufre, le phosphore et l'arsenic, bien que leurs atomes solides possèdent le même volume que l'hydrogène. Le mercure gazeux n'atteint pas non plus le volume atome, mais sa proportion à l'état solide occupe six volumes, et les résultats ne sont pas directement comparables.

La loi des volumes solides éclairera encore une autre loi assez

obscur, celle des condensations des volumes gazeux dans les combinaisons gazeuses. Le soufre sera particulièrement étudié dans l'acide sulfureux, et son volume démontré en rapport simple avec celui de l'oxygène; la vapeur de carbone, dans l'oxyde de carbone et dans l'acide carbonique, sera suivie dans sa condensation et appréciée à sa juste valeur. Il suffira de connaître les acides sulfureux et carbonique avec leurs volumes solides pour éclairer ces questions.

Chaleurs spécifiques des corps considérés en volumes.

La connaissance des volumes solides éclaire l'étude des chaleurs spécifiques, et simplifie singulièrement la classification des corps d'après leurs capacités pour la chaleur.

Les corps simples considérés en volumes solides n'ont pas tous des chaleurs spécifiques semblables comme les gaz permanents, mais ils peuvent être classés en trois catégories se rapportant aux volumes atomiques solides; ainsi, en divisant la chaleur spécifique atomique que nous avons trouvée  $= 40$  pour la proportion de deux atomes, par le nombre des volumes attribués aux proportions dans les trois séries de corps élémentaires, on trouve :

1° Aux corps simples de la première série ayant trois volumes par proportion, une chaleur spécifique représentée par 15,55.

2° A ceux de la deuxième série comprenant dix-huit métaux, tous les métalloïdes basiques et l'oxygène, en doublant son atome, une chaleur spécifique  $= 40$  divisé par 4 ou  $= 10$ .

3° A ceux de la troisième série, une chaleur spécifique  $= 40$  divisé par 6 ou  $= 6,66$ .

En dehors de ces nombres il n'y a que les quatre corps exceptionnels par leurs volumes, qui sont le chlore, le brome, l'iode et le potassium. Les chaleurs spécifiques des corps comparés à poids égaux pour cinquante corps offrent cinquante nombres différents exprimés par cinq ou six chiffres qu'il est impossible de garder dans sa mémoire. Le premier mode est donc bien préférable.

Contrôle des analyses par la loi des volumes solides.

Les chimistes et les minéralogistes auront aussi un puissant moyen de contrôle pour leurs analyses par la connaissance des volumes

atomiques des corps élémentaires dans les composés neutres et solides, car une analyse faite, d'un minéral ou d'un sel, ils traduiront les poids en atomes, les atomes en volumes, et la division du poids atomique total par le volume leur donnera la densité calculée qui devra, si l'analyse est bonne, s'accorder avec la densité observée. Nous avons la certitude que les formules d'un grand nombre de composés sont mauvaises, faute d'avoir eu un moyen de contrôle comme celui-ci.

Désormais l'analyse d'un composé solide devra être précédée de l'observation de sa densité, et, cette observation jointe à la formule obtenue, devra confirmer sa valeur en s'accordant avec la densité calculée. A l'aide de la loi des volumes on pourra même arriver par l'analyse qualitative à déterminer les formules des composés binaires et de certains sels; car la connaissance des éléments d'un composé et l'observation de sa densité à l'état solide, sont deux points dont la formule en poids et en volumes forme la liaison, et comme il n'y a entre deux ou trois éléments qu'un petit nombre de combinaisons possibles, on arrivera souvent à la véritable formule, qui s'accordera avec les deux expériences.

## RÉSUMÉ.

En résumé, des recherches et des démonstrations contenues dans ce troisième mémoire, nous concluons :

1° Que les atomes des corps élémentaires déterminés par leur comparaison à l'oxygène en poids, en capacité de saturation, en chaleurs spécifiques et en volumes solides, conduisent à réformer les poids atomiques de tous les métaux en les prenant une fois moindre que ceux qui sont admis; qu'ainsi les poids atomiques actuels des métaux ne peuvent être considérés que comme des proportions contenant deux atomes réels, n'arrivant à la neutralité que par leur combinaison à deux atomes d'oxygène ou à deux atomes réels de tout autre corps oxygène.

2° Que la recherche des chaleurs spécifiques des corps élémentaires peut être faite dans les composés neutres et solides, la chaleur spécifique d'un composé étant la moyenne de celle de ses éléments, et ce mode d'examen, conduisant à trouver les chaleurs spécifiques de tous les corps simples, démontre que la loi de Dulong et Petit



est encore plus parfaite dans ses résultats qu'on ne l'a supposé jusqu'ici.

3° Que les corps élémentaires considérés jusqu'ici en poids doivent être plutôt considérés entre eux en volumes solides, parce qu'ils reviennent tous, dans les composés neutres et solides, à des volumes simples ou multiples simples d'un petit nombre comme 3, 4 et 6, ce rapport simple dans les volumes des atomes combinés constituant une loi nouvelle que nous nommons *loi des volumes solides*.

4° Que cette loi des volumes solides éclaire la constitution des corps composés, comme les acides, les oxydes et les sels, en démontrant l'uniformité et la régularité de leurs formules lorsqu'elles sont ramenées à la vérité, dont les théories des acides anhydres, des atomes d'eau indispensables et de l'élimination de l'hydrogène des sels par la calcination les ont écartés.

5° Qu'on arrive enfin, en reconnaissant les volumes simples des éléments qui se combinent et les formes cristallines qui précèdent et suivent les combinaisons, à concevoir la cause de la proportion multiple dans la nécessité d'un arrangement géométrique.

Dans le traité qui va suivre nous introduirons les principes d'électro-chimie et de chimie générale que nous avons développés dans nos deux premiers mémoires, en même temps que les notions essentielles que nous venons d'obtenir, par ce troisième mémoire, sur la valeur réelle des atomes en poids et en volumes, qui conduisent à la simplification des formules chimiques et à la clarté des théories.

---

# NOUVELLE ÉCOLE ÉLECTRO-CHIMIQUE

OU

## CHIMIE

DES CORPS PONDÉRABLES ET IMPONDÉRABLES.

---

### PREMIERS PRINCIPES.

La science désignée sous le nom d'électro-chimie se bornait jusqu'ici à étudier l'action des courants et des décharges électriques sur les corps composés pour en séparer les éléments, ou les amener à des combinaisons nouvelles; mais ayant reconnu, ainsi que nous l'avons exposé dans l'introduction, que les deux électricités sont des corps qui se combinent naturellement aux éléments pondérables, et qu'elles prennent une part directe à presque toutes les actions chimiques, nous devons agrandir le cadre de cette science et lui faire embrasser non-seulement les réactions produites par les courants et les décharges électriques, mais aussi la généralité des actions chimiques dans lesquelles les deux électricités interviennent sous une forme quelconque. L'électro-chimie est donc pour nous l'étude théorique et pratique des actions chimiques communes aux corps pondérables et impondérables.

Tout ce qui existe de matériel sur la terre et dans son atmosphère peut être l'objet des investigations de l'électro-chimiste, et nous considérons comme matériels non-seulement les corps que nous pouvons peser et renfermer, mais aussi ceux que nous ne pouvons retenir qu'imparfaitement, comme la chaleur, la lumière, les deux électricités, dont l'action est manifeste sur nos sens. L'étude des composés formés par l'union chimique des corps impondérables, soit entre eux,

soit avec les corps pondérables, est d'ailleurs l'une des plus nouvelles et des plus intéressantes qu'on puisse faire.

*Distinction des véritables corps simples et de leurs affinités propres.*

Les chimistes ont cherché depuis longtemps à isoler les éléments qui constituent les corps composés, et ils ont nommé corps simples ou éléments ceux dont ils ne peuvent plus rien séparer par les moyens dont ils disposent.

Le nombre des corps élémentaires pondérables ~~appelés corps~~ *simples* est aujourd'hui de soixante-deux.

Ces corps pondérables obtenus à l'état de liberté ou d'isolement ne sont pas réellement simples, mais bien, comme nous l'avons démontré, combinés chimiquement aux corps simples impondérables; aussi leurs propriétés chimiques, au lieu d'être franchement accusées, sont-elles variables alors comme celles de tout corps dont les affinités propres sont déjà dissimulées par l'union de corps d'affinités différentes.

Les corps impondérables simples connus sont au nombre de deux seulement, savoir :

L'électrile, ou électricité négative.

L'éthérile, ou électricité positive.

Ces deux éléments impondérables diffèrent essentiellement l'un de l'autre par leur tendance à des unions chimiques contraires. L'éthérile isolé et dirigé à l'état de courant sur les composés de toute nature, attire à lui, pour l'union chimique, six des soixante-deux corps élémentaires pondérables lorsqu'ils lui sont présentés dans certaines conditions, et semble repousser les autres.

L'électrile, au contraire, dans les mêmes conditions, attire les cinquante-six autres et repousse les six premiers.

De toutes les propriétés générales des corps, la plus remarquable est cette tendance à l'union que nous appelons l'affinité chimique. Ce n'est point, selon nous, une force unique comme on l'a supposé jusqu'ici, mais deux forces ou qualités complémentaires l'une de l'autre.

On a également supposé que cette tendance à l'union n'appartenait pas aux corps eux-mêmes, mais leur était donnée par l'électricité

positive ou négative ; nous avons réfuté cette théorie , dite électro-chimique, en démontrant que les corps simples possèdent des affinités propres, et que les deux principes électriques sont doués des mêmes affinités complémentaires, qui s'éteignent ou s'annulent par l'union en proportion définie. (Voir l'introduction , premier et deuxième mémoire.)

Classification des corps simples en deux genres d'après leurs affinités propres ,  
oxiques et basiques.

Les caractères tranchés qu'on tire de l'affinité propre des corps suffisent pour les séparer en deux genres bien distincts.

Le premier, que nous nommons genre oxique, renferme l'électrile, ou électricité négative, corps impondérable, et les six corps pondérables attirés par l'éthérile lorsqu'on soumet les corps composés de tout genre à l'action des deux courants de la pile, et qui sont :

L'oxygène.

Le fluor.

Le chlore.

Le brome.

L'iode.

L'azote.

Le second, que nous nommons genre basique, renferme l'éthérile, ou électricité positive, et les cinquante-six corps attirés par l'électrile dans les décompositions par la pile.

Dans ces cinquante-six corps pondérables, nous distinguons huit métalloïdes, qui sont :

L'hydrogène.

Le carbone.

Le bore.

Le phosphore.

L'arsenic.

Le soufre.

Le sélénium.

Le silicium.

Les quarante-huit autres sont les métaux déjà énumérés dans l'introduction, et dont nous reproduisons les noms plus loin, en les classant d'après certains caractères,

Ces deux genres bien distincts sont les seuls qu'on puisse former d'après les affinités que manifestent les corps étudiés à l'état véritablement simple, ou dans les composés dans lesquels l'élément d'un genre prédomine.

L'électrile qui figure en tête des corps oxiques, et l'éthérile en tête des corps basiques, ne diffèrent des corps avec lesquels ils sont classés sous le rapport chimique, que par la puissance de leurs affinités oxiques et basiques. Cette puissance s'explique d'ailleurs par l'extrême mobilité de ces corps impondérables, qui leur permet la manifestation complète de leurs propriétés, même à distance, tandis que l'attraction chimique des autres corps semble ne s'exercer qu'au contact.

En vertu de ces affinités propres dont les éléments pondérables et impondérables sont pourvus, deux corps de genre différent s'unissent en neutralisant réciproquement leurs affinités. C'est ce qui prouve que les affinités sont distinctes et complémentaires.

Deux corps du même genre ne peuvent s'unir chimiquement. Ils peuvent se réunir dans leurs combinaisons à l'éthérile et à l'électrile, mais ils ne forment ainsi que des corps comburants ou des corps combustibles composés, jamais de corps brûlés.

On reconnaît également par l'observation que les corps de genres différents, dont les affinités ont été neutralisées par l'union chimique, reprennent invariablement les mêmes affinités lorsqu'ils sont séparés et ramenés à l'état simple. Il faut en conclure que l'affinité est propre au genre, et en même temps invariable. Chaque corps possède alors une affinité propre et invariable qui peut être masquée ou dissimulée, mais qui ne peut être changée ni détruite.

La connaissance des affinités propres des corps simples, et la classification naturelle qui en résulte, sont des points essentiels sur lesquels nous appelons toute l'attention des électro-chimistes. Ceux qui considèrent les deux électricités comme des forces sans matières, qui prennent les corps comburants et combustibles, qui sont des composés mixtes, pour les véritables corps simples, qui les classent dans une série linéaire, et proclament leurs affinités variables, sont dans l'impossibilité de comprendre les réactions qui s'opèrent entre les corps élémentaires.

Les électro-chimistes de la nouvelle école ont d'ailleurs sur les

chimistes bornés à l'étude des corps pondérables, un autre avantage bien marqué, celui de pouvoir étudier les actions chimiques des deux éléments impondérables, l'éthérile et l'électrile, dans leurs rapports avec les corps pondérables; car lorsque le chimiste se borne à l'énoncé du fait en parlant de l'union des corps comburants aux corps combustibles, des acides aux oxydes, etc., l'électro-chimiste raisonne ces actions et peut en expliquer tous les détails. Nous avons donné, dans le premier mémoire de l'introduction, la théorie du phénomène chimique de la combustion; nous y reviendrons en son lieu pour la compléter, c'est la meilleure preuve que nous puissions donner de la supériorité de l'électro-chimie nouvelle, car ce phénomène, pris pour base de la théorie chimique depuis deux siècles, n'avait pas été réellement expliqué jusqu'ici.

Poids et volumes relatifs des corps combinés. — Loi des proportions multiples.  
— Atomes ou équivalents réels.

Nous avons examiné dans notre introduction (troisième mémoire) les théories atomiques admises jusqu'ici; nous ne reviendrons pas sur cette exposition, à laquelle nous renvoyons d'ailleurs pour la démonstration des principes que nous rappelons ici.

Ainsi que nous l'avons dit, deux corps simples d'affinités différentes peuvent s'unir dans une proportion telle que leurs affinités réciproques soient satisfaites. Ils forment dans ce cas un composé binaire neutre; mais ils peuvent aussi former des composés en deçà et au delà du point de neutralité, seulement ces combinaisons ne peuvent avoir lieu qu'en un très-petit nombre de proportions. Ordinairement les quantités de matières combinées pour arriver à la neutralité sont doublées pour l'un des corps, de sorte qu'on a pour la première union O, représentant un élément oxique, combiné à B, représentant un élément basique, et pour produit un composé binaire neutre. Une seconde union possible est formée par  $2\text{ O} + \text{B}$ ; elle donne un composé jouant le rôle d'acide, c'est-à-dire dans lequel l'affinité de l'élément oxique est prédominante. Une troisième union, formée par  $\text{O} + 2\text{ B}$ , produit au contraire un composé dans lequel la prédominance de l'élément basique se fait sentir; ce composé doit jouer le rôle d'un oxyde basique. La combinaison

en proportions multiples donne encore le composé  $2\text{O} + 5\text{B}$ , mais elle semble s'arrêter là.

Dans ces composés bien caractérisés, le premier, formé par  $\text{O} + \text{B}$ , et constituant un corps neutre, détermine les proportions dans lesquelles les deux corps unis sont des équivalents, et si l'on attribue un poids quelconque à l'élément oxique O, comme point de comparaison, on obtient le poids atomique du corps qui lui est uni. C'est ordinairement l'équivalent d'oxygène, pris pour 100, qui sert à mesurer les autres. Ainsi, s'il est uni au carbone, dans l'oxyde de carbone, corps neutre, on trouve que 1 gramme d'oxygène est uni à 0,75 de carbone; si c'est à l'hydrogène, avec lequel il constitue l'eau, les poids relatifs sont : 100 d'oxygène pour 12,50 d'hydrogène. 100 d'oxygène, 75 de carbone et 12,50 d'hydrogène, sont donc des équivalents, et pour connaître les équivalents réels des autres corps basiques, il suffit alors de les combiner au corps O et de déterminer les rapports des poids pris dans les composés neutres. Les équivalents des autres corps oxiques sont déterminés par les corps basiques déjà comparés à l'oxygène, et servent eux-mêmes à mesurer en poids et en volumes les équivalents basiques qui ne peuvent l'être avec certitude par l'oxygène.

Les composés représentés par  $2\text{O} + \text{B}$  et par  $\text{O} + 2\text{B}$ , donnés comme exemple de l'union en proportions multiples, si le premier est un acide simple et le second un oxyde du premier degré ou protoxyde, ne peuvent servir directement à déterminer les équivalents des éléments dont ils sont formés, mais, comme nous l'avons démontré, s'ils sont mis en présence, leur union produit des sels neutres dans lesquels les équivalents oxiques et basiques peuvent être facilement mesurés les uns par les autres, d'après cette loi qui ne nous paraît pas contestable : *Dans un sel neutre, comme dans un composé binaire neutre, les atomes ou équivalents réels oxiques et basiques sont toujours égaux en nombre.* (Voir 3<sup>e</sup> mémoire, ch. 4.)

Les atomes des métaux, déterminés au point de la neutralité, diffèrent de ceux qu'on obtenait par la loi de Dalton, qui supposait que la première union qui se formait entre deux corps était en rapport simple d'atomes. Cette première union des métaux à l'oxygène, donnant le protoxyde, étant au contraire une union d'atomes dans le rapport multiple, ou de deux atomes de métal à un atome

d'oxygène, comme nous l'avons prouvé, les atomes des métaux se sont trouvés moitié trop forts; c'est une erreur sur laquelle il faut nécessairement revenir, malgré la convention qu'on prétend établie et l'habitude prise; l'équivalent réel existant, on ne peut tolérer à sa place un équivalent de convention qui ne s'accorde pas avec les déductions de la théorie chimique. Il nous serait facile de démontrer qu'avec les équivalents réels, tous les composés ont des qualités prévues d'après l'égalité ou la prédominance des éléments oxygènes ou basiques, et que les équivalents de convention n'expliquent rien et mettent la confusion dans les idées, mais nous préférons reprendre plus tard cette démonstration. Nous citerons seulement un exemple de l'influence de la mauvaise détermination des équivalents. De grands physiciens, qui se sont occupés de recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, font cette remarque : « Le deuxième atome d'oxygène qui se combine à un atome d'un métal oxydable quelconque donne autant de calorique que le premier; tandis qu'en combinant deux atomes de métal à un atome d'oxygène, on n'obtient pas plus de calorique que par la combinaison d'un seul. » Ils en concluent que l'oxygène seul est la source du calorique. C'est une erreur grossière; le calorique naît du corps combustible comme du corps comburant, mais les atomes des métaux sont mal déterminés; ce qu'on appelle un atome doit s'appeler deux atomes, comme nous l'avons démontré, et alors le raisonnement devient celui-ci : deux atomes de fer et un atome de gaz oxygène donnent une proportion de calorique; un second atome de gaz oxygène fait naître une seconde proportion de calorique, mais la combinaison de quatre atomes de fer à deux atomes de gaz oxygène ne donne pas plus de calorique que deux. Ainsi posée, la question est résolue; chaque atome de gaz oxygène brûle un atome de fer, et s'il y a en présence quatre atomes de fer et deux atomes de gaz oxygène, la combustion du fer s'arrête à moitié chemin. Nos grands électro-chimistes, qu'une semblable bagatelle a arrêtés, conviendront bientôt avec nous qu'il n'y a pas de raisonnement théorique possible avec la détermination arbitraire, qui consiste à prendre pour un atome la quantité de métal combiné à cent d'oxygène dans le protoxyde, et que la méthode qui donne les atomes réels est bien préférable.



L'expérience que nous venons de citer en est encore une preuve : c'est en réalité une détermination des atomes des métaux par les quantités de chaleur produites dans leurs combinaisons à l'oxygène ; car il est évident que la proportion de fer qui se combine à deux atomes d'oxygène, en donnant deux proportions de calorique, vaut deux atomes, comme nous l'avons trouvé par notre méthode raisonnée.

L'observation de la proportion multiple nous a fait conclure que les atomes des corps élémentaires ne possèdent pas seulement leurs affinités propres, mais encore des propriétés physiques générales intervenant dans les unions chimiques en même temps que les affinités, et celle de ces propriétés qui exerce la plus grande influence après l'affinité paraît être une forme régulière primitive propre à chaque corps. La plupart des corps simples ou mixtes peuvent s'obtenir en masses cristallines régulières de formes diverses, et ces masses cristallines, traitées avec soin, se subdivisent en une infinité de cristaux toujours les mêmes et qui deviennent de plus en plus petits. Or, en concluant de cela que les cristaux mesurables ne sont formés que par la réunion de molécules régulières et indivisibles, on paraît fondé en raison. C'est à ces très-petits corps primitifs, que nous supposons indivisibles et de formes cristallines régulières, qu'on a donné le nom d'atomes. Les équivalents ne diffèrent pas des atomes, mais on est convenu de ne leur attribuer aucune de ces propriétés.

Nous avons expliqué dans l'introduction, en traitant de l'état des corps, que tous les éléments pondérables à l'état primitif devaient être solides, et qu'ils ne devaient prendre les états liquides et gazeux que par les combinaisons qu'ils forment avec les corps impondérables, c'est donc à l'état solide primitif que nous considérons les atomes des corps simples. Nous sommes forcés d'admettre que les atomes perdent leurs formes primitives dans les combinaisons qui prennent l'état liquide ou gazeux ; mais nous devons croire que dans tous les cas ils existent avec leur intégralité, puisque les composés, ramenés à l'état solide, prennent la moyenne des volumes de leurs atomes et les formes cristallines qui dénotent la forme primitive.

La théorie atomique actuelle est incomplète en ce qui concerne le passage des atomes de l'état solide aux états liquides et gazeux ; elle admet l'impénétrabilité absolue des atomes, l'absence de contact

entre eux, même dans les corps solides, et attribuée à la seule influence du calorique qui vient se loger dans leurs interstices, et augmente la distance qui les sépare, la formation des liquides et des gaz au moment où la cohésion se trouve détruite par ce calorique ; mais il est évident que dans ces changements d'états les corps ne subissent pas une transformation régulière et progressive proportionnelle au calorique ajouté, que le passage au contraire est subit d'un état à un autre à certaine température, et que le calorique qui passe à l'état latent, au moment du changement d'état, s'incorpore bien évidemment d'une tout autre manière que celui qu'on suppose agir en éloignant de plus en plus les molécules les unes des autres, enfin qu'il n'y a pas seulement des gaz formés par l'addition du calorique, mais bien aussi des gaz permanents dont nous avons démontré la formation par l'union de l'électrile aux corps simples basiques et de l'éthérile aux corps oxiques.

Ayant bien examiné ces conditions du passage des corps d'un état à un autre, nous avons été conduits à en donner une explication qui nous paraît plus rationnelle : on admet l'impénétrabilité des atomes pondérables les uns par les autres, et c'est une vérité physique évidente ; mais, selon nous, il faut admettre que ces mêmes atomes pondérables qui conservent leur intégralité sous tous les états se laissent pénétrer par l'éthérile, par l'électrile et par le calorique dans une certaine proportion, lorsque ces corps impondérables les font passer subitement aux états liquides, gazeux ou vaporeux. Le calorique, par exemple, ajouté à l'eau solide, la dilate simplement en pénétrant dans les interstices des molécules jusqu'à 0 degré ; mais à ce point, le calorique ajouté cesse d'être sensible ; il a pénétré les atomes et s'est combiné avec eux en les faisant passer de la forme cristalline régulière à l'état globuleux doué de mollesse dont l'ensemble constitue un corps liquide ; en effet, pour cet état, les molécules doivent rouler les unes sur les autres et n'être retenues que par une bien faible cohésion. Cependant l'atome d'eau solide par combinaison, auquel nous avons attribué 6 volumes avec 1,25 de densité, ne possède que 7 1/2 volumes et 1 de densité à l'état liquide ; l'atome est donc augmenté seulement d'un quart de son volume, et ce changement, remarquons-le, en gonflant l'atome et lui faisant perdre sa forme cristalline, a suffi pour dé-

truire sa force de cohésion. Sous la pression atmosphérique, nous voyons ensuite le calorique ajouté au liquide rester sensible au thermomètre jusqu'à 400 degrés; puis tout à coup, ce calorique ajouté passer à l'état latent à mesure que se forme la vapeur d'eau. Il est évident pour nous qu'aux températures de zéro et 400 degrés, le calorique ne s'ajoute plus simplement à l'eau solide ou liquide, mais qu'il entre en combinaison avec les atomes en les pénétrant et les gonflant sans les détruire. Ce calorique reparaît en effet avec ses propriétés lorsque l'eau revient à l'état liquide, puis à l'état solide.

Dans la formation des gaz permanents comburants et combustibles, dont l'action des deux courants de la pile agissant sur les éléments de l'eau nous ont fourni l'exemple dans notre premier mémoire, nous sommes forcés de voir également l'union de l'éthérile à l'atome d'oxygène et celle de l'électrile à l'atome d'hydrogène, avec pénétration de l'atome pondérable par l'atome impondérable, de manière à former des gaz deux mille fois plus volumineux que les atomes pondérables primitifs, et pourtant parfaitement homogènes. En admettant l'impénétrabilité absolue des atomes, leurs formes et leurs volumes invariables, et supposant seulement que ces atomes, déjà tenus à distance dans les corps solides, sont portés à de plus grandes distances dans les corps liquides et gazeux par l'interposition du calorique et la destruction de la force de cohésion comme on le suppose communément, il est impossible de concevoir la transformation des atomes solides en corps liquides ou gazeux parfaitement homogènes. Les atomes solides sont au moins mille fois plus pesants à volume égal que les gaz qu'ils produisent, et s'ils n'étaient que séparés, ils tendraient à se précipiter au fond des vases par le repos, comme les sels insolubles dans les liquides.

Ce complément de la théorie atomique, que nous exposons ainsi, est d'ailleurs fortifié par l'explication naturelle et toute simple qu'il donne de la formation du calorique latent. Le calorique en pénétrant l'atome solide et le transformant se trouve combiné et caché; celui qui s'ajoute avant et après cette combinaison, n'étant qu'interposé entre les atomes, reste libre et appréciable. Aucune théorie jusqu'ici n'avait pu fournir d'explication précises sur ce sujet.

Les volumes primitifs ou solides des atomes n'ont été étudiés que dans ces derniers temps, et nous croyons avoir fait faire un pas à

cette recherche en établissant (3<sup>me</sup> mémoire, chapitre III) que les atomes ne possèdent pas des volumes variés comme leurs poids, mais au contraire des volumes égaux ou multiples simples les uns des autres, comme 3, 4 et 6 (Voir la loi des volumes). Il en résulte, selon nous, qu'il est infiniment plus naturel de comparer les atomes des corps en volumes qu'en poids. En effet, les poids atomiques sous lesquels les corps se combinent sont presque tous différents les uns des autres, tandis qu'ils ne se combinent que sous trois volumes; le poids est d'ailleurs sans influence directe sur les produits de l'union, tandis que l'influence du volume est manifeste. La notion du poids atomique est pourtant d'une grande utilité pratique, et les deux modes d'appréciation peuvent être employés simultanément, car les corps sont mieux connus lorsqu'on les considère tout à la fois en poids et en volumes.

Une étude attentive des atomes nous a permis de reconnaître que les affinités naturelles produisent les combinaisons entre les corps de genres différents, et que les volumes atomiques, en modifiant l'effet des affinités par la nécessité d'un arrangement géométrique, produisent dans certains cas les combinaisons en proportions multiples. Des corps qui n'auraient pas de formes déterminées, et qui s'uniraient par la seule force des affinités sans être soumis à un arrangement géométrique, donneraient sans nul doute des composés sans formes déterminées, et dans lesquels les éléments pourraient être unis en dehors du point unique de la saturation dans un nombre illimité de proportions; mais avec l'atome de forme régulière et l'arrangement géométrique, les composés doivent prendre des formes régulières et n'admettre qu'un certain nombre d'atomes de chaque genre en rapports simples comme un est à un, trois à deux et deux à un. L'expérience démontre en effet que les composés chimiques solides sont en général cristallins et formés d'atomes en rapports très-simples.

Nous présentons dans le tableau suivant les corps simples connus classés en deux genres suivant leurs affinités propres; nous avons fait suivre le nom de chaque corps du signe ou symbole par lequel on le représente dans les formules, du poids de son atome réel et de son volume déterminé dans les corps neutres et solides par sa comparaison à l'oxygène.

# TABLEAU DES ATOMES RÉELS.

## CORPS SIMPLES OXIQUES.

Noms des corps simples.	Symboles.	Poids.	Vol. solides.
Électrile. . . . .	El	impondérable.	
Oxygène. . . . .	O	100	2
Fluor. . . . .	Fl	119,90	3
Chlore. . . . .	Cl	221,6	8
Brome. . . . .	Br	489,15	10
Iode. . . . .	I	789,75	10 <sup>1</sup>
Azote ou nitrogène. . .	Az ou N	175	4

## CORPS SIMPLES BASIQUES.

Éthérile. . . . . Et impondérable.

### Métalloïdes.

Hydrogène . . . . .	H	12,50	4
Carbone. . . . .	C	75	4
Bore. . . . .	B	136,15	4
Phosphore. . . . .	P	200	4
Arsenic. . . . .	As	468,75	4
Soufre. . . . .	S	200	4
Sélénium. . . . .	Se	491	4
Silicium. . . . .	Si	266,7	4

### Métaux. Première série.

Glucinium. . . . .	Gl	87,6	1 1/2
Chrome. . . . .	Cr	164	1 1/2
Manganèse . . . . .	Mg	172,55	1 1/2
Fer. . . . .	Fe	175	1 1/2
Cobalt. . . . .	Co	184,50	1 1/2
Nikel. . . . .	Ni	184,85	1 1/2
Cuivre. . . . .	Cu	197,84	1 1/2

### Métaux. Deuxième série.

Sodium ou natrium. . .	Na	71,8	2
------------------------	----	------	---

<sup>1</sup> Le chlore, le brome et l'iode présentent des volumes exceptionnels.

Noms des corps simples.	Symboles.	Poids.	Vol. solides.
Potassium ou kalium. . . . .	K	122,5	4 <sup>1</sup>
Lithium. . . . .	Li	40,48	2
Magnésium. . . . .	Mg	79	2
Calcium. . . . .	Ca	125	2
Zirconium. . . . .	Zr	210	2
Thorium. . . . .	To	372,45	2
Titane. . . . .	Ti	207,55	2
Zinc. . . . .	Zn	205,5	2
Molybdène. . . . .	Mo	299,26	2
Uranium. . . . .	Ur	375	2
Tungstène. . . . .	Tg ou W	594,2	2
Rhodium. . . . .	Ro	526,2	2
Palladium. . . . .	Pd	532,6	2
Argent. . . . .	Ag	537,5	2
Or ou aurum. . . . .	Au	615,9	2
Platine. . . . .	Pt	616	2
Osmium. . . . .	Os	622,4	2
Iridium. . . . .	Ir	616,6	2
Ruthénium. . . . .	Ru	523	2

Métaux. Troisième série.

Aluminium. . . . .	Al	85,49	5
Baryum. . . . .	Ba	429	5
Strontium. . . . .	St	274	5
Cadmium. . . . .	Cd	548,4	3
Étain ou stannum. . . . .	St	567,65	5
Tellure. . . . .	Te	404,6	5
Antimoine ou stibium. . . . .	Sb	403,25	5
Vanadium. . . . .	Va	427,9	5
Plomb. . . . .	Pb	647,25	5
Bismuth. . . . .	Bi	665	5
Tantale. . . . .	Ta	576,85	5
Mercure ou hydrargyrum. Hg	Hg	625	5

<sup>1</sup> Le volume est double pour le potassium.

Nous aurions pu ajouter à la détermination des atomes réels en poids et en volumes par la capacité de saturation, l'indication de la chaleur spécifique atomique, dont nous avons fait la recherche dans le troisième mémoire de l'introduction, mais les chiffres trouvés ne différant qu'entre les métalloïdes et les métaux, il nous suffira d'indiquer les deux nombres. L'oxygène et tous les métaux ont une chaleur spécifique atomique qu'on peut représenter par 20, et les métalloïdes, y compris les corps oxygènes autres que l'oxygène, une chaleur spécifique atomique représentée par 40.

Quant aux différences qui existent entre les atomes réels et les atomes ou équivalents admis jusqu'ici, nous pouvons aussi les indiquer en quelques mots. L'atome d'oxygène étant pris pour type de comparaison, tous les atomes admis par Berzélius pour les métaux sont doubles de ce que nous les représentons; cependant les atomes d'argent, de sodium et de potassium font exception, car ils sont quadruples des nôtres.

Parmi les corps non métalliques, les poids 12,50 d'hydrogène et 475 d'azote étaient considérés comme des équivalents simples, mais comme des atomes doubles d'après la loi des volumes gazeux. Ces quantités, comme on le voit dans le tableau, représentent pour nous l'atome simple.

Les atomes déterminés par Berzélius pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode, ainsi que pour tous les métalloïdes, sont conservés. Ces différences proviennent de ce que tous les métaux, comme l'hydrogène et l'azote, ont été déterminés en atomes par des conventions arbitraires, et que les autres corps bien déterminés l'ont été par la capacité de saturation, qui est, selon nous, la seule règle à suivre.

Les atomes réels doivent souvent être considérés groupés par deux ou par quatre, et alors ils représentent les équivalents ou les atomes admis arbitrairement; mais, pour éviter toute confusion, nous adopterons le mot *proportion* pour indiquer ces quantités en désignant de combien d'atomes réels elle se compose.

RÉSUMÉ DE LA THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE DE LA NOUVELLE ÉCOLE.

La théorie électro-chimique, ou théorie chimique générale, se divise naturellement en deux parties distinctes. La première, que nous venons d'exposer, concerne les corps simples ; elle renferme :

1° La distinction des véritables corps simples, tant pondérables qu'impondérables, confondus jusqu'ici avec les corps comburants et combustibles ;

2° La connaissance de leurs affinités propres, dont découle une classification nette et précise en corps oxiques et en corps basiques ;

3° La théorie atomique, établissant non-seulement l'existence probable de l'atome indivisible, mais aussi de sa forme régulière et cristalline à l'état solide, et de sa pénétration par les corps impondérables dans les états liquides et gazeux ;

4° La loi de détermination des atomes, ou équivalents réels, en poids et en volumes primitifs, par la comparaison de leurs capacités et de leurs chaleurs spécifiques, l'oxygène étant pris pour type ;

5° Et enfin la loi des proportions multiples, éclairée par la loi des volumes solides.

Cette première partie de la théorie chimique générale peut être nommée *la théorie des corps simples*.

Le seconde partie, qu'on doit nommer *théorie des unions chimiques*, offre plusieurs distinctions essentielles :

A. L'union des corps impondérables entre eux, ou de l'éthérile et de l'électrile, donnant pour produits deux composés impondérables, le calorique et la lumière.

B. L'union des corps simples pondérables oxiques et basiques aux corps simples impondérables, donnant des composés mixtes qui sont, par l'union des corps oxiques à l'éthérile : les corps comburants, gaz oxygène, gaz chlore, iode, etc. ; et, par l'union des corps basiques à l'électrile, les corps combustibles, gaz hydrogène, phosphore, fer, cuivre, etc.

C. L'union directe des corps pondérables simples du genre oxique aux corps pondérables simples du genre basique, dite union des corps à l'état naissant.



D. L'union par combustion des 6 corps comburants aux 36 corps combustibles, donnant : 1° par la combinaison de l'éthérile du corps comburant à l'électrile du corps combustible, du calorique et de la lumière, ou, dans les conditions qui constituent la pile de Volta, les deux électricités à l'état de courants; 2° par la combinaison des corps pondérables oxiques aux corps pondérables basiques, et, en vertu de leurs affinités propres, des corps composés qui sont *neutres* si les atomes oxiques et basiques se trouvent combinés en nombres égaux, acides si le nombre des atomes oxiques prédomine, et basiques comme les alcalis et les oxydes si les atomes basiques excèdent les atomes oxiques, dans les conditions de la proportion multiple.

Cette union des corps comburants aux corps combustibles constitue le phénomène si remarquable de la combustion.

E. L'union des oxydes aux acides qui produit les sels, composés ternaires ou quaternaires entièrement brûlés et jouissant en général, par cette raison, de l'état neutre auquel tous les éléments tendent à arriver en vertu de leurs affinités des deux genres. Cette union est encore accompagnée de production de chaleur et quelquefois de lumière par la combinaison de l'éthérile des acides à l'électrile des oxydes basiques; c'est donc un second degré de combustion et ordinairement le dernier. La combinaison des acides aux oxydes peut aussi produire les deux électricités à l'état de courants, lorsqu'elle a lieu dans les conditions convenables.

F. L'union par échange, par substitution ou par double décomposition, qui établit dans quelles conditions certains corps peuvent se remplacer dans les composés et les sels, changer de bases ou d'acides sans qu'il y ait ni combustion ni production d'électricité, quand même les corps substituants seraient à l'état mixte comburant ou combustible.

Nous avons donné dans l'introduction (1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> mémoire) la théorie développée de l'union chimique avec combustion, la théorie de la pile, la théorie des unions directes des corps simples, dissous à l'état naissant; c'est pourquoi nous nous bornons en ce moment à ce simple exposé.

La théorie des corps simples et celle des unions chimiques, dont nous venons d'énumérer les différentes parties, constituent par leur réunion la théorie électro-chimique de la nouvelle école.

Lavoisier, en proclamant l'affinité comme la cause première des unions chimiques, avait fait le premier pas dans cette voie de vérité; mais il était abandonné par ses successeurs, et d'ailleurs, en prenant comme eux les corps comburants et combustibles pour des corps simples, il ne pouvait démontrer l'affinité propre et classer les corps en deux genres bien caractérisés. Les électro-chimistes d'ailleurs, ne méconnaissant la nature des deux électricités et la part directe qu'elles prennent aux combinaisons chimiques, s'interdisent toute explication des unions A, B, C, et même des unions D, E, qui constituent la combustion et produisent, dans d'autres conditions, les deux courants de la pile.

#### NOMENCLATURE ÉLECTRO-CHIMIQUE ET FORMULES DES CORPS COMPOSÉS.

Les anciens chimistes ne distinguant qu'un petit nombre de corps composés, pouvaient leur appliquer des noms arbitraires tirés de leur origine ou de leur ressemblance; mais à l'époque de Lavoisier, les principaux éléments étant connus, on sentit la nécessité de les caractériser par des noms significatifs. C'est alors que Guyton de Morveau et Lavoisier établirent les bases de la nomenclature chimique, dont l'usage s'est conservé, malgré quelques imperfections.

D'après cette nomenclature, les corps simples doivent recevoir des noms d'un seul mot, choisis arbitrairement par ceux qui les ont découverts, tandis que les composés en proportions définies doivent former leurs noms de ceux de leurs éléments pour les rendre significatifs, et prendre des terminaisons communes à des genres entiers.

On distingue surtout ainsi les trois genres de composés désignés sous les noms d'oxydes, d'acides et de sels.

Les oxydes étant formés par la combinaison des métaux à l'oxygène, on donne à ces composés, ordinairement basiques ou neutres, le nom du genre suivi du nom du métal; exemple : oxyde d'argent, oxyde de cuivre. Mais comme l'oxygène forme souvent trois combinaisons avec le même métal, on donne à la première combinaison, formée d'un atome d'oxygène uni à deux atomes réels de métal, le nom de protoxyde; à la deuxième, formée de trois atomes d'oxygène et de quatre atomes de métal, le nom de sesqui-oxyde, et à la troi-

sième, formée par deux atomes d'oxygène et deux atomes de métal, le nom de deutoxyde ou de bioxyde. On dit aussi peroxyde pour désigner l'oxyde qui contient le plus d'oxygène, et sous-oxyde pour un degré d'oxydation inférieur au protoxyde. L'étain donne l'exemple des trois combinaisons;  $\text{St}^2\text{O}$ , protoxyde d'étain;  $\text{St}^4\text{O}^2$ , sesqui-oxyde d'étain;  $\text{St}^2\text{O}^2$ , bioxyde d'étain.

Quelques métalloïdes forment aussi des oxydes en se combinant à l'oxygène; mais ces composés, étant formés à atomes égaux, sont neutres; exemple :  $\text{HO}$ , l'oxyde d'hydrogène;  $\text{CO}$ , l'oxyde de carbone.

Les formules électro-chimiques des oxydes du premier et du deuxième degré sont un peu moins simples, en ce qu'elles comprennent un élément impondérable dont les chimistes ne tiennent pas compte. Ainsi le protoxyde d'étain est pour nous  $\text{St}^2, \text{O El}$ ; le sesqui-oxyde,  $\text{St}^4, \text{O}^3 \text{El}$ ; mais ces différences ne sont pas exprimées dans la nomenclature, il suffit de les connaître par les formules.

Les acides sont produits par la combinaison des corps basiques aux corps oxiques, avec prédominance du dernier élément. Les auteurs de la nomenclature ont cru que la même base pouvait former avec l'oxygène deux acides, et pour les distinguer ils ont donné la terminaison en *ique* à l'acide le plus oxygéné, en réservant à l'acide du premier degré la terminaison en *eux* quand il existait. C'est ainsi qu'on a obtenu les noms d'acide *sulfurique*, *carbonique*, *phosphorique*, et ceux d'acide *sulfureux*, *phosphoreux*, etc.; mais nous avons démontré que les acides nommés carbonique, sulfureux, phosphoreux, étaient les acides uniques et complets du soufre, du carbone et du phosphore, et que les acides sulfurique, phosphorique et nitrique, étaient des acides doubles et triples, possédant deux atomes de base pour quatre atomes d'oxygène, ou trois atomes de base pour six atomes d'oxygène quand l'acide simple était formé d'un atome de base uni à deux atomes d'oxygène, et il en résulte que les noms significatifs qu'on a cru donner aux acides ne sont pas exacts dans leur application; cependant, jusqu'à la première réforme de la nomenclature, il faut adopter ces noms en en réservant la signification.

Les acides formés par l'union de l'oxygène aux métalloïdes et aux métaux acidifiables sont désignés sous le nom d'oxacides. Les

autres classes d'acides sont : les fluoracides, formés par l'union du fluor à l'hydrogène, au bore, etc.; les chloracides, formés par l'union du chlore aux métalloïdes et aux métaux acidifiables; les bromacides et les iodacides formés par l'union du brome et de l'iode dans les mêmes conditions. C'est improprement qu'on appelait hydracides les acides formés par les corps oxiques, tels que le fluor, le chlore, le brome et l'iode, unis à l'hydrogène, car l'hydrogène n'engendre point d'acides, il leur sert simplement de base.

Les formules électro-chimiques des acides comprennent les éléments pondérables et impondérables qui les constituent; l'acide sulfureux est formulé  $\text{SO}^2 \text{El}$ , l'acide sulfurique, acide double,  $\text{SHO}^4 \text{El}^2$ , l'acide phosphorique, acide triple,  $\text{P}^2 \text{H O}^6 \text{El}^3$ , etc.

Les noms des sels sont formés d'après une règle bien simple, qui consiste à combiner le nom de l'acide et de l'oxyde pour former un nom composé de deux mots, dont le premier indique le genre et le second l'espèce. Les sels des acides dont le nom se termine en *ique* ont le nom de genre terminé en *ate*, et les sels des acides en *eux* prennent la terminaison *ite*. D'après cela, les acides sulfurique, carbonique et nitrique, forment, avec l'oxyde de fer, des sulfates, des carbonates et des nitrates de fer, et les acides phosphoreux, sulfureux et sélénieux, avec l'oxyde de zinc, des phosphites, des sulfites et des sélénites de zinc, etc. On peut aussi indiquer l'espèce du sel d'une manière plus précise en disant le nom de l'oxyde, comme : sulfate de protoxyde de fer, sulfate de sesqui-oxyde de fer.

Par l'addition du mot *sous*, placé avant le nom de genre, on indique que l'acide est entré en combinaison avec une double proportion d'oxyde; par le mot *bi* on fait connaître au contraire que la proportion d'acide est double de ce qu'elle est dans le sel neutre.

Les sels se distinguent encore en sels neutres et en sels bibasiques et tribasiques, en prenant la base pour terme de comparaison.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux entre eux, mais on excepte le mercure, qui forme avec les autres métaux des *amalgames*.

Les combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, du phosphore, de l'arsenic, du soufre et du sélénium, entre eux et avec les métaux, prennent pour nom de genre celui du corps oxique terminé en *ure*, et le nom du métal ou du corps basique indique

est ainsi qu'on obtient les noms chlorure de zinc, sulfure d'hydrogène, etc. Les mots *proto*, *deuto* et *per*, indiquent comme pour les sels à quel degré de la proportion multiple se trouve le composé. Exemple : proto-phosphate de fer, deuto-chlorure de mercure, per-sulfure d'étain, per-chlorure de soufre. On excepte toutefois de cette nomenclature les combinaisons du fluor, du chlore, du brome et de l'iode avec l'hydrogène, parce que les composés  $\text{F}^{\text{I}}\text{H}$ ,  $\text{Cl}^{\text{I}}\text{H}$ , etc., constituent des acides énergiques qu'on distingue sous les noms d'acide fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et bromhydrique. On a coutume de dire que ces noms sont impropres parce qu'ils font exception à la règle d'union des métalloïdes entre eux ; mais ces corps sont du genre oxique, et leur union à des corps basiques avec prédominance constitue bien des acides par le fluor, par le chlore, par l'iode et par le brome, et ils sont alors bien nommés.

Dans la nomenclature des sels on a pris jusqu'ici pour règle de placer en premier le nom du corps dit électro-négatif, qui devient le nom du genre, et de désigner l'espèce par le corps dit électro-positif, en le plaçant le second ; et bien que nous ayons démontré la fausseté de la théorie électro-chimique, sur laquelle repose cette distinction, nous avons pu en respecter les conséquences et même les adopter complètement. C'est qu'en effet nos corps oxiques ou basiques, en vertu de leurs affinités propres, remplacent les prétendus corps électro-négatifs et électro-positifs.

L'éthérile et l'électrile, dont nous avons démontré l'existence comme corps prenant une part directe aux actions chimiques, ne modifient pas d'une manière sensible la nomenclature ; les noms des composés restent les mêmes, les détails se révéleront dans les formules chimiques. Dans ces formules nous représentons les éléments impondérables, savoir : l'éthérile par Et, l'électrile par El, le calorique par C, la lumière par L.

Il faut cependant des noms nouveaux pour désigner d'une manière précise les composés formés par la combinaison des éléments oxiques à l'éthérile, et par celle des éléments basiques à l'électrile.

Nous désignons cette classe de composés, considérés jusqu'ici comme des corps simples, par le nom général de *corps mixtes*,

parce qu'ils sont formés par l'union d'un corps pondérable à un corps impondérable.

Les corps mixtes sont d'ailleurs divisés naturellement en corps comburants et en corps combustibles par leur nature comme par leurs propriétés. La formule du corps mixte comburant étant pour le gaz oxygène  $O$  Et, et celle d'un corps mixte combustible, soit le gaz hydrogène,  $H$  Et.

Nous aurons l'occasion d'achever l'étude de la nomenclature et des formules électro-chimiques dans le cours de l'ouvrage.

#### ORDRE A SUIVRE DANS L'ÉTUDE DES CORPS.

Dans l'histoire des corps simples que nous allons faire, nous aurons à constater avec soin, 1° l'affinité propre des éléments pour savoir si elle est naturellement oxique ou basique; 2° les poids relatifs sous lesquels ils se combinent, que nous nommons poids atomiques, celui de l'oxygène pris pour 100 servant de terme de comparaison; 3° leurs volumes relatifs pris dans les composés neutres et solides; 4° leurs densités normales, ou poids spécifiques calculés à l'état solide primitif.

Quant à l'ordre dans lequel doivent être étudiés les corps, nous pensons qu'il doit être méthodique et naturel, afin de prêter aux considérations générales et à l'établissement des lois et des théories électro-chimiques.

Les deux grandes divisions naturelles que nous avons indiquées, et qui sont basées sur les affinités, seront nos premiers éléments de classification; le genre oxique et le genre basique partageront en deux tous les corps simples pondérables et impondérables.

Il y aura ensuite à établir l'ordre dans lequel les corps devront être présentés dans chaque genre. Les deux genres possédant chacun un corps impondérable, qui se combine à tous les corps de l'autre genre sans exception en les transformant en corps mixtes comburants ou combustibles, nous avons pensé que l'ordre de leur affinité croissante pour l'électricité du genre opposé serait naturelle, attendu que cette combinaison mixte primitive est produite sans influences étrangères aux affinités propres, les deux corps étant à l'état simple en se combinant.

Il faut bien se rappeler que nous entendons étudier les véritables corps simples et non les composés mixtes désignés jusqu'ici comme tels par erreur. Nous Jevrons , il est vrai , étudier les corps mixtes en même temps que les corps simples, parce qu'il y a impossibilité d'obtenir le corps simple isolé, mais nous ne les confondrons pas comme on l'a fait jusqu'ici.

Après l'étude des corps simples, nous achèverons l'exposé de la théorie chimique, comprenant :

1° L'union de l'élément impondérable oxique, l'électrile, à l'élément impondérable basique, l'éthérile, qui produit la chaleur et la lumière, et par simple réunion, le fluide neutre ;

2° L'union des corps impondérables de chaque genre aux corps pondérables de l'autre genre, donnant naissance aux corps comburants et aux corps combustibles ;

5° L'union des corps mixtes comburants aux corps mixtes combustibles par combustion ; phénomène inexpliqué jusqu'ici, et cependant depuis longtemps considéré comme le fondement de la théorie chimique. Notre théorie de la combustion nous paraît claire et précise, et nous la regardons comme inattaquable. Nous lui donnerons tout le développement que comporte un phénomène si général et si beau, et que les chimistes de ce siècle mentionnent à peine dans leurs traités ;

4° Nous ferons ensuite l'histoire des divers composés qui résultent de l'union des corps pondérables entre eux , en les classant d'une manière rationnelle.

Enfin nous nous occuperons, dans une dernière partie, de la chimie des corps organisés, végétaux et animaux , en cherchant à approfondir les conditions dans lesquelles se combinent les quatre éléments pondérables qui les constituent avec les deux éléments impondérables pendant l'état de vie, et comment aussi les composés organisés sous l'influence de la vie se désorganisent ou se transforment lorsqu'ils sont rendus à la nature morte.

#### PREMIER GENRE. — CORPS SIMPLES OXIQUES.

Nous connaissons sept corps élémentaires ayant naturellement l'affinité oxique, dont un impondérable et six corps pondérables.

ous les avons classés de la manière suivante d'après leurs affinités croissantes pour l'élément impondérable du genre basique, éthérile :

Electrile, ou fluide impondérable oxique.

Oxygène.

Fluor.

Chlore.

Brome.

Iode.

Azote.

Ces corps sont caractérisés par la tendance qu'ils manifestent lorsque les composés qui les renferment sont soumis à la décomposition en éléments par l'action de la pile ; tandis que tous les corps simples basiques se rendent au pôle négatif, ceux-ci se rendent tous au pôle positif pour se combiner au fluide éthérile. Il est remarquable que les six corps pondérables oxiques, quatre passent à l'état de gaz permanents en s'unissant à l'éthérile, et que les deux autres sont facilement gazéifiables à l'aide de la chaleur, tandis que parmi les cinquante-six corps basiques, un seul, l'hydrogène, passe à l'état de gaz permanent par sa combinaison au fluide électrile.

Un autre caractère propre aux corps du genre oxique et aux composés dans lesquels l'élément oxique prédomine, c'est de rougir la teinture de tournesol, et de donner sur la langue cette sensation du goût qu'on nomme l'acidité. Les acides sont tous formés d'ailleurs par la prédominance d'un de ces corps oxiques sur l'élément basique. Dans les oxydes dits alcalins, ou basiques, c'est l'élément basique qui domine et la sensation est toute différente, c'est une saveur caustique et brûlante sur la langue, tandis que la teinture de tournesol, rougie par un acide, est ramenée au bleu. Ces qualités sont faciles à constater dans les composés solubles, et ne peuvent être attribuées qu'aux corps prédominants, car lorsque les combinaisons arrivent à la neutralité, les qualités acides ou alcalines disparaissent.

Notre classification en corps oxiques et basiques exigerait que nous commençons l'histoire des éléments oxiques par celle de l'électrile et que nous laissions celle de l'éthérile pour figurer en tête des corps basiques ; mais sans déroger au principe, nous préférons étudier



d'abord ces deux corps simples impondérables dont l'inspire se lie intimement. Il en résultera, d'ailleurs, que nous pourrions tout aussitôt après traiter des corps pondérables simples oxiques et basiques, en même temps que de leurs composés mixtes, appelés combustibles et combustibles.

#### CORPS SIMPLES IMPONDÉRABLES OXIQUES ET BASIQUES,

#### ÉLECTRILE ET ÉTHÉRILE.

Ces deux corps élémentaires ont été désignés jusqu'ici sous le nom d'électricité résineuse ou négative, et d'électricité vitrée ou positive; mais leur existence comme corps réels n'était nullement admise; on les considérait, ainsi que nous l'avons déjà dit, comme des forces ou puissances n'ayant rien de commun avec la matière. En réalité ces corps ne diffèrent des autres que par une qualité physique, leur pondérabilité, qui n'a pu être constatée, mais quant aux autres qualités de la matière, ils les possèdent bien. Ainsi, ils manifestent des affinités puissantes, ils se combinent chimiquement, en proportions définies, avec saturation des affinités. Ils occupent d'ailleurs des volumes appréciables dans un grand nombre de leurs combinaisons.

L'électrile est le fluide le plus anciennement connu. Les anciens le rendaient sensible en frottant un morceau d'ambre avec du drap sec. C'est de son nom grec ἤλεκτρον qu'on a tiré le mot électricité, dont nous avons fait électrile.

On reconnaît plus tard que beaucoup d'autres corps, tels que la résine, la gomme laque, le soufre, le verre, le diamant, l'émeraude, etc., se chargent aussi d'électricité par le frottement avec la laine sèche et chaude et les fourrures d'animaux, et on en acquit la preuve par l'attraction que ces corps frottés exercent sur les corps légers.

Pour mieux constater cette attraction, on construit maintenant de petits instruments nommés électroscopes, auxquels on donne des formes diverses.

Le plus simple de ces électroscopes consiste en une petite balle de moelle de sureau suspendue à un fil de soie très-fin. Si le corps

frotté, approché de la balle, l'attire sensiblement, on en conclut qu'il s'est chargé d'électricité.

D'autres instruments analogues, mais plus perfectionnés, tels que l'aiguille électrique et l'électroscope de Coulomb, servent au même usage et donnent la mesure de l'intensité de l'électricité développée.

Après avoir expérimenté sur un grand nombre de substances, on se crut fondé à diviser tous les corps de la nature en deux grandes classes ; savoir : les corps idio-électriques, ceux qui prennent de l'électricité par le frottement, et les corps anélectriques, ceux qui n'en prennent pas. Mais ce n'était là qu'une apparence, car en réalité par les frictions bien faites on développe de l'électricité sur tous les corps solides, et la différence trouvée dans les expériences tient seulement à la propriété qu'ont les corps d'être plus ou moins bons conducteurs de l'électricité.

Les corps mauvais conducteurs restent chargés de l'électricité développée à leur surface ; les bons conducteurs, au contraire, l'absorbent et l'écoulent à mesure de sa formation. Il convient donc de diviser les corps, tout simplement, en bons et mauvais conducteurs de l'électricité.

Cette conductibilité paraît dépendre d'une cause permanente qui est la nature de leur substance ; mais elle peut être quelquefois modifiée par l'action de divers agents.

Les corps les plus mauvais conducteurs sont : la gomme laque, le soufre, le verre, la soie et les résines. C'est à ces matières qu'on a donné en physique le nom de corps isolants, à cause de l'usage qu'on en fait pour empêcher l'électricité accumulée sur les corps bons conducteurs de s'écouler, comme cela aurait lieu avec des supports ordinaires.

Au nombre des corps mauvais conducteurs, on trouve encore les différents gaz permanents secs et l'air ; mais l'eau et sa vapeur conduisent très-bien l'électricité, de sorte que l'air humide enlève l'électricité des corps les mieux isolés.

Le corps humain est aussi un bon conducteur, et c'est ce qui fait qu'on ne peut électriser certains corps en les tenant à la main nue. Mais les conducteurs de l'électricité par excellence sont les métaux, et on le prouve en montrant qu'un fil de métal isolé, quelque long

qu'il soit, s'électrise dans toute son étendue lorsqu'on dépose de l'électricité sur l'un de ses bouts.

C'est à Dufay qu'on doit d'avoir démontré en 1755 qu'il existait deux principes électriques jouissant de propriétés distinctes très-remarquables; et comme alors l'une de ces électricités, l'électrile, s'obtenait sur la résine et le soufre, on la nomma électricité résineuse. L'éthérile s'obtenant sur le verre fut appelée électricité vitrée. On vit plus tard qu'en modifiant l'état des surfaces du verre et de la résine, ou en changeant les corps servant à opérer les frottements, on obtenait également l'électrile sur le verre et l'éthérile sur la résine, mais cependant les noms restèrent.

D'après une autre théorie adoptée par Franklin, dans laquelle on n'admettait qu'une électricité, on appela aussi l'éthérile électricité positive; et l'électrile, qu'on considérait comme une négation ou absence du principe positif, électricité négative. La première se désignant aussi par le signe  $+$  plus, et la seconde par le signe  $-$  moins.

Les signes et les noms caractéristiques peuvent être avantageux dans les démonstrations, mais c'est à la condition d'une signification réelle, autrement les noms et les signes arbitraires sont préférables. C'est pourquoi nous avons adopté pour l'électricité dite résineuse ou négative le nom d'électrile et le symbole  $El$ , et pour l'électricité dite vitrée ou positive, le nom d'éthérile et le signe ou symbole  $Et$ .

Les propriétés remarquables qui servirent à distinguer les deux électricités sont leurs attractions et leurs répulsions réciproques; mais l'attraction d'un corps électrisé sur les corps légers de toute nature fut longtemps la seule action attractive connue. C'est Dufay qui reconnut que les corps chargés de l'électricité du verre, librement suspendus à des fils isolants, se repoussaient; qu'il en était de même pour les corps chargés de l'électricité de la résine, tandis que deux corps, dont l'un était chargé de l'électricité du verre et l'autre de l'électricité de la résine, s'attiraient mutuellement. C'est ce qu'on exprime en disant : *les électricités semblables se repoussent et les électricités différentes s'attirent*. Nous examinerons plus loin cet axiome, dont nous contestons la vérité en principe pour ce qui concerne les répulsions.

Dufay conclut aussi de ce que les électricités différentes s'annulaient en se réunissant, qu'elles formaient par leur union du fluide

neutre naturel ; mais il a été démontré depuis que la réunion des deux électricités pouvait aussi donner naissance à une quantité de calorique et de lumière proportionnelle aux quantités des électricités réunies. C'est ce qui nous a permis de mettre en doute ce *fluide naturel* que personne jusqu'ici n'a pu ni observer ni recueillir, de nous convaincre de l'impossibilité de son existence tel qu'on l'admet, et enfin d'arriver, par notre théorie des combinaisons électro-chimiques et par l'expérience, à la découverte d'un fluide neutre éthéré qui se forme par la réunion de l'éthérile à l'électrile dans les conditions particulières où le calorique et la lumière ne peuvent se produire.

FLUIDE NEUTRE ÉTHÉRÉ OU FLUIDE ÉTHER. — SA THÉORIE ET  
SA PRÉPARATION.

La théorie du fluide naturel est ancienne et fort commode pour l'explication de la production des deux électricités, mais cela ne suffit pas pour que nous l'adoptions sans examen, il faut encore qu'elle porte un caractère de vérité.

Tous les physiciens, depuis Dufay, admettent que les corps de toute espèce contiennent du fluide électrique naturel, lequel est formé par la réunion des deux électricités en proportions qui se font équilibre et se dissimulent parfaitement. D'après M. Becquerel, les quantités de ce fluide naturel que contiennent les corps sont énormes et doivent être considérées comme inépuisables.

Cependant nous avons démontré que les corps comburants et les acides étaient des composés contenant l'éthérile en combinaison ; que les corps combustibles et les oxydes basiques renfermaient l'électrile à l'état d'union en proportion définie, les premiers de ces corps étant les sources constantes des courants positifs et les seconds des courants négatifs. Nous avons vu en outre que les corps neutres ou entièrement brûlés n'étaient pas susceptibles de former les courants électriques, par la raison bien simple que la source en avait été détruite dans ces corps par une combustion complète, et comme ces cinq espèces de composés contiennent avec les corps simples la généralité des corps de la nature, nous ne voyons pas la possibilité d'admettre dans les corps, en outre des électricités combinées qui

sont démontrées, une électricité naturelle, ou double, concentrée et ne se manifestant pas par l'action chimique.

Tant que les sources des courants électriques sont restées inconnues, on pouvait donc admettre la supposition d'une électricité double contenue dans les corps à l'état de combinaison ou de concentration; mais maintenant qu'on sait que les électricités des deux genres sont combinées aux corps simples pondérables de l'un et l'autre genre, et qu'on les dégage à volonté de leurs combinaisons en les remplaçant par des corps pondérables du même genre, comme on dégage un acide par un autre acide plus fixe, cette théorie d'une électricité naturelle cesse d'être admissible telle qu'elle a été produite.

Nous disons telle qu'elle a été produite, parce que si la théorie des deux électricités à l'état de grande concentration dans les corps n'est pas confirmée par les recherches précises que nous avons faites, nous avons cependant été conduit par diverses observations à reconnaître qu'il y avait dans l'air et dans les corps bons conducteurs un mélange des deux électricités; mais avec cette différence que ce mélange neutre ne peut exister qu'autant qu'il est à l'état de raréfaction. Tout nous indique que l'éthérile et l'électrile, bien que leurs affinités soient puissantes, ne peuvent néanmoins s'unir pour former le calorique et la lumière qu'autant qu'ils se rencontrent à l'état de concentration, comme par exemple lorsqu'ils sont dégagés subitement des corps comburants et combustibles, par l'union des corps simples oxiques et basiques auxquels ils étaient unis; en ce moment les deux éléments impondérables se rencontrent avant d'avoir eu le temps de se dilater et se combinent; mais si la rencontre n'a lieu qu'après un trajet assez long sur un conducteur volumineux, et si par l'effet de leur élasticité naturelle ces deux principes ont déjà acquis un certain état de raréfaction, ils ne forment plus qu'un mélange dans lequel le rapport atomique simple opère la dissimulation des affinités comme dans l'union chimique, sans toutefois que celle-ci soit opérée.

Des expériences comparatives sur les quantités de chaleur produites par les deux courants d'une pile, en variant la dimension des conducteurs, nous ont donné les premières idées du simple mélange en proportion définie qui pouvait s'opérer entre l'éthérile et l'électrile à l'état de raréfaction.

Ainsi, dans une première expérience, nous prenions une pile de Bunsen, formée de deux éléments réunis par les pôles contraires, et la communication étant faite entre les deux pôles libres par des fils de platine d'un demi-millimètre de diamètre, se réunissant par entrelacement dans un petit vase contenant de l'eau et un thermomètre, en quinze minutes nous obtenions une augmentation de température de dix degrés ; et dans une deuxième expérience, avec la même pile chargée de la même manière, mais en employant pour conducteurs entre les pôles des fils de deux millimètres également entrelacés, nous obtenions dans le même temps une variation de la température de l'eau ne s'élevant pas à plus d'un demi-degré, c'est-à-dire à peu près nulle.

Les mêmes courants furent aussi portés sur des voltmètres chargés d'eau acidulée, avec l'intervalle usité entre les fils de platine, et les fils d'un demi-millimètre donnèrent une décomposition de l'eau manifestée par la production des deux gaz, tandis qu'avec des fils de deux millimètres et au-dessus, la décomposition de l'eau n'avait pas lieu.

Nous en avons conclu qu'il faut dans l'un et l'autre cas, c'est-à-dire pour la formation du calorique et la décomposition chimique, une concentration des courants de l'éthérile et de l'électrile pour que l'union chimique puisse s'effectuer par ces corps entre eux ou avec les éléments des corps, et tout indique que dans le cas contraire les deux électricités attirées l'une vers l'autre n'opèrent qu'un simple mélange en proportion définie, qui se dissémine dans l'eau et dans l'air.

Il est bien évident que la somme des deux électricités amenées par les gros fils au deux pôles de la pile est au moins aussi forte qu'avec les fils fins, puisqu'il y a moins de résistance au passage, et par suite une recombinaison moindre dans l'auge de la pile, et comme elles disparaissent au point de réunion sans production de calorique ni de gaz appréciables, évidemment elles se réunissent et dissimulent leurs affinités en formant un fluide particulier.

Tous les physiiciens admettent, il est vrai, la formation d'un fluide neutre par la réunion des deux électricités, et ce que nous appelons fluide neutre éthéré, et par abréviation fluide éthéré, pourrait aussi bien s'appeler fluide neutre si la théorie admise ne lui supposait pas

des propriétés et des conditions d'existence qui diffèrent également de celles que nous trouvons au corps réel ; d'ailleurs ils admettent que ce fluide neutre ou naturel se forme toutes les fois qu'il y a réunion des deux électricités, même quand les courants produisent du calorique, de la lumière ou des corps comburants et combustibles en s'unissant aux corps simples pondérables, et pour établir une distinction, un nom nouveau était nécessaire.

M. Becquerel admet comme une loi que la chaleur produite par les deux courants dans les fils de même longueur est en raison inverse de leur section ; mais, selon nous, cette loi n'est pas rigoureuse, car lorsque deux courants sont assez intenses pour se transformer entièrement en calorique en se réunissant par un conducteur d'un fort diamètre, la quantité de chaleur ne pourrait être augmentée évidemment par un conducteur d'un moindre diamètre. Il faudrait donc se borner à dire que les conducteurs doivent être en rapport avec les quantités d'électricité à combiner.

Le fluide neutre éthéré se forme non-seulement dans les expériences, mais aussi dans la nature, et tout démontre que l'atmosphère dans lequel nous vivons en est rempli ; son existence peut même se démontrer expérimentalement dans l'air. Il possède les mêmes éléments que le calorique, et pour qu'il soit transformé en calorique, il doit suffire de faire subir à l'air qui le renferme un choc, un frottement, une pression subite. En effet, dans le briquet à air on enflamme de l'amadou, et les chocs et les frottements des différents corps développent de la chaleur sans altérer ni l'air ni les corps frottés.

Il suffit aussi d'examiner l'eau pure dans laquelle deux courants se réunissent par des conducteurs assez volumineux pour reconnaître que l'absence de chaleur et de décomposition n'est pas le témoignage d'une nullité d'action ; si cette eau est isolée on lui trouvera un caractère particulier qui constitue l'eau doublement électrisée. Pendant le passage du courant, si les pôles sont suffisamment éloignés et convenablement disposés, on peut apercevoir une action de transport ; le papier de tournesol rougi est ramené au bleu ou pôle positif, et le papier bleu est rougi ou pôle négatif ; le centre du liquide est neutre, c'est là que se forme le fluide neutre éthéré, si l'intensité des courants n'est pas suffisante pour former du calorique.

Le fluide éther doit non-seulement remplir l'atmosphère, et peut-être les espaces immenses qui séparent le soleil des planètes, mais sur la terre il doit se répandre dans les corps pesants de toute nature, surtout dans les corps bon conducteurs; et en traitant des électricités par frottement et par influence, nous démontrerons sa présence et son rôle qui diffère totalement de celui des électricités combinées qui n'apparaissent que par les actions chimiques. Il faut bien distinguer sa théorie, qui repose sur des données expérimentales nombreuses, de celle de l'éther, principe tout idéal créé par les physiciens dans un but d'explication universelle, et dont les vibrations sont lumière, calorique, électricité, tout ce qui plaît. Au reste, le fluide éther réel pourra remplacer le corps idéal dans un certain nombre des fonctions qu'on lui attribue.

La distribution du fluide éther dans la nature est importante à connaître, car les phénomènes électriques dont nous avons à faire l'histoire se produisent dans l'air ou dans le vide, ou sur les corps naturels de toute nature, et pour les comprendre et les expliquer, il faut nécessairement connaître l'état réel des milieux dans lesquels on opère.

Dans les deux premiers mémoires de l'introduction, nous avons établi déjà que les deux électricités formaient des combinaisons permanentes et en proportion définie avec les corps simples, et que les corps comburants contenant l'éthérile, et les corps combustibles l'électrile, constituaient les sources les plus puissantes des deux fluides électriques. Nous voyons maintenant que ces sources ne sont pas les seules, et que l'électricité neutre ambiante en est une autre source.

Le calorique et la lumière, évidemment formés par l'union des deux électricités, peuvent aussi donner les deux éléments impondérables par leur décomposition, soit à l'état de courants, soit à l'état de repos. Nous verrons d'ailleurs que ces différentes sources des électricités produisent les phénomènes électriques dans des conditions différentes. Ainsi, tandis que les corps comburants et combustibles ne mettent leurs éléments impondérables en liberté que dans les réactions chimiques, le fluide neutre éthéré se décompose surtout par les actions mécaniques, telles que le frottement et la percussion, ou encore par le voisinage de corps chargés de l'une ou l'autre électricité.



On nomme *électricité statique* celle qui est produite par les actions mécaniques et qu'on recueille sur des conducteurs isolés, ou elle s'accumule à l'état de repos, et *électricité dynamique*, celle qu'on obtient par les réactions chimiques de la pile. Nous adoptons cette division en raison des modes différents de production et de la différence d'action des électricités produites.

#### ÉLECTRICITÉ STATIQUE.

Lorsqu'on frotte un bâton de cire d'Espagne formé de gomme laque et de résine avec un morceau de drap sec, on lui donne la propriété d'attirer les corps légers dont on l'approche, par le développement d'une faible quantité d'électricité résineuse ou d'électrile.

Un tube de verre, frotté avec du drap sec et chaud, acquiert également la propriété d'attirer les corps légers de toute nature; mais l'électricité qui se développe à sa surface est l'électricité vitrée ou l'éthérile; et si des balles de sureau, suspendues à des fils de soie, sont touchées par le bâton de résine, elles fuient devant ce bâton qui leur est de nouveau présenté. Il en est de même pour les balles touchées avec le tube de verre lorsqu'on représente ce tube; mais on approche le bâton de résine des balles touchées avec le tube de verre, et *vice versa*, les balles sont attirées. Cet essai suffit à démontrer que les électricités sont différentes.

Comme c'est surtout dans les expériences extrêmement simples qu'on peut espérer prendre la nature sur le fait, nous allons essayer d'expliquer : 1° ce qui se passe dans le développement des deux électricités sur la résine et sur le verre par le simple frottement d'un morceau de drap; 2° de quelle nature sont les attractions électriques.

En traitant des électricités produites par la pile, nous démontrons que les corps comburants ou combustibles servant à produire l'une ou l'autre électricité, sont altérés ou changés de nature par suite de l'action chimique; mais il n'en est pas de même pour les corps qui produisent les électricités par frottement. Les corps frottés, aussi bien que les corps frottants, n'ont rien gagné ni rien perdu après l'expérience; la cire d'Espagne pèse le même poids, sa nature

est la même; le verre n'est point altéré, et le morceau de drap n'a servi évidemment que comme une pièce mécanique; il peut d'ailleurs être remplacé par tout autre corps léger mauvais conducteur, comme les fourrures d'animaux, la soie et les plumes.

Les corps bons conducteurs isolés, tels que des tiges métalliques portées par des manches de verre, peuvent aussi s'électriser par le frottement du drap ou des fourrures, et bien que ces métaux contiennent de l'électrile en combinaison, puisque tous les métaux libres sont des corps combustibles, l'électricité qu'ils produisent est tantôt positive et tantôt négative, suivant les corps frottants et les conditions de l'opération. Ils se comportent donc comme le verre et la cire, c'est-à-dire sans s'altérer chimiquement. Nous devons en conclure que les électricités produites par le frottement proviennent de l'électricité neutre ambiante dont les corps sont pénétrés et dont l'air est rempli. La friction sépare le fluide neutre éthéré en ses deux principes; l'un adhère au frottoir, l'autre au corps frotté.

En, effet l'expérience démontre qu'une électricité n'est jamais produite seule dans les frictions, mais qu'au contraire les deux corps prenant part à l'action se chargent par des électricités contraires. La cire d'Espagne, frottée par du drap, se charge d'électrile, le drap d'éthérile; avec le verre, qui prend l'éthérile, le drap se charge d'électrile, et le même corps, qui vient de donner de l'éthérile avec le drap, peut donner de l'électrile l'instant d'après avec des fourrures. Cette inconstance dans les résultats indique assez que les corps frottants et frottés ne sont que des instruments passifs. L'électricité dégagée par l'action chimique est toute différente, car elle est invariable; les corps comburants, y compris les acides, donnent toujours le courant d'éthérile; les corps combustibles et les acides basiques donnent constamment le courant d'électrile; les corps neutres ne donnent rien. Les différences sont parfaitement tranchées.

C'est donc à tort que les physiciens jusqu'ici admettent une électricité dite naturelle ou double, concentrée dans les corps et fournissant également aux actions mécaniques l'électricité statique et aux actions chimiques l'électricité dynamique, et l'examen basé sur les nouveaux principes démontre qu'en place de cette électricité naturelle, source unique, il faut admettre les deux grandes sources bien distinctes qui sont les électricités combinées dans les corps

combustibles d'une part, et le fluide éthéré ambiant de l'autre, qui pénètre tous les corps, remplit tous les espaces sans être ni retenu, ni combiné intimement, ni surtout condensé..

#### DES ATTRACTIONS ET DES RÉPULSIONS ÉLECTRIQUES.

##### Attractions entre les corps électrisés.

L'axiome déjà cité, *les électricités différentes s'attirent*, n'établit qu'un fait, il n'explique pas la nature des attractions qui ont lieu entre les deux électricités; mais puisque nous avons démontré que l'éthérile et l'électrile étaient doués d'affinités chimiques différentes et complémentaires l'une de l'autre, il est en même temps établi que ces deux éléments impondérables s'attirent pour l'union chimique; il faudrait donc dire : les électricités différentes s'attirent en raison de leurs affinités chimiques réciproques.

Ces affinités chimiques des deux électricités sont d'ailleurs évidentes et d'une démonstration facile. En effet, s'il existe, comme on le croit, deux sortes d'attractions, la seconde, qu'on appelle attraction universelle, et qui s'exerce entre les masses, ne peut jamais être satisfaite; les forces attractives de deux masses égales ne sont pas annulées par leur réunion, elles sont au contraire doublées par rapport à une troisième masse, tandis que les deux charges égales d'éthérile et d'électrile, portées sur des balles de sureau, en se réunissant se neutralisent; au lieu d'avoir doublé sa force d'attraction comme pour les masses, la réunion les a annulées. Si les charges n'étaient pas égales, il resterait une portion d'électricité prépondérante. L'union des deux électricités offre donc, comme l'union d'un acide et d'un alcali, le point de saturation, la proportion définie, le changement d'état et de propriétés qui sont les caractères de l'union chimique, et les attractions électriques sont des attractions affinitives ou attractions chimiques.

Nous verrons, d'ailleurs, que la combinaison des deux électricités, lorsque les quantités sont suffisantes, se manifeste par des signes visibles et sensibles. Aussitôt que les corps peuvent s'élançer l'un sur l'autre une étincelle jaillit et le choc de l'air ainsi que la lumière et le calorique qui se produisent sont des signes cer-

tains de l'union ~~de~~ l'abolition de la force attractive qui se manifestait l'instant d'auparavant.

Dans la réunion de très-faibles charges d'électricités différentes, ou de courants d'une faible tension, il n'y a pas production de calorique et de lumière, partant, pas d'étincelle ni de choc, l'union chimique n'a pas lieu, mais il y a neutralisation des deux électricités par rapprochement intime des atomes, c'est-à-dire production du fluide neutre ~~éthéré~~ qui disparaît en se mêlant au fluide neutre ambiant. Les balles de sureau, touchées d'une part par le bâton de cire d'Espagne dont nous avons parlé, et de l'autre par le tube de verre frotté, sont évidemment dans ce dernier cas.

#### ATTRACTIONS DES CORPS ÉLECTRISÉS SUR LES CORPS NON ÉLECTRISÉS.

##### Formation d'une atmosphère électrique.

Nous avons vu que le tube de verre et le bâton de cire d'Espagne attiraient les corps légers après avoir reçu la friction qui les chargeait d'éthérile et d'électrile; nous en devons conclure que les attractions électriques n'ont pas lieu seulement entre les corps électrisés différents, mais aussi entre les corps chargés de l'une ou de l'autre électricité d'une part, et les corps à l'état ordinaire de l'autre.

Les corps non électrisés qui sont ainsi attirés sont des corps de toute nature; ce n'est donc point à leurs affinités propres qu'ils obéissent. D'ailleurs les mêmes corps sont attirés par l'une et l'autre électricité tour à tour sans qu'il y ait préférence. Avec la théorie du fluide naturel concentré dans les corps, on en suppose la décomposition en présence du corps électrisé, de manière à présenter à l'électricité résineuse une charge d'électricité vitrée, et *vice versa*; mais il est évident que les électricités combinées dans les corps ne sont pas déplacées dans ces actions. Un acide solide en petits fragments est attiré par l'éthérile; c'est cependant de l'éthérile qu'il contient en combinaison; un oxyde basique, qui possède l'électrile comme élément et qui le produit constamment dans l'action chimique, est aussi attiré par l'électrile. C'est donc à l'électricité neutre ambiante qui pénètre les corps comme le calorique, qu'il faut attribuer l'attraction des corps électrisés sur les corps à l'état ordinaire.

La présence d'un corps chargé d'éthérile ou d'électrile dans l'air a, selon nous, pour effet immédiat de décomposer le fluide neutre ambiant, de manière à former au corps chargé d'éthérile une atmosphère d'électrile, et au corps chargé d'électrile une atmosphère d'éthérile, et les sommes d'électricité ainsi mises en présence doivent être égales en capacité, c'est-à-dire qu'elles se neutralisent parfaitement si elles pouvaient s'unir; mais nous avons démontré expérimentalement que les électricités ne pouvaient se combiner qu'à l'état de concentration, et ici l'atmosphère électrique, formant une sphère avec le corps électrisé au centre, occupe un espace trop considérable pour que la combinaison ait lieu; le mélange même ne s'opère que graduellement. D'ailleurs cette atmosphère électrique est elle-même entourée d'une autre atmosphère formée par une électricité semblable à celle qui domine au point central, puis celle-ci d'une autre encore de genre différent; ces atmosphères successives s'affaiblissant rapidement en raison de leur étendue et du partage des affinités.

Lorsqu'au lieu d'être seulement dans l'air ou dans un gaz, le corps électrisé est entouré de corps solides plus ou moins bons conducteurs, ces corps, dont la capacité pour le fluide neutre est plus grande que celle de l'air, se chargent également d'une plus forte quantité de l'électricité qui fait atmosphère au corps électrisé, et cette charge détermine une attraction à laquelle le corps lui-même obéit si son poids n'est pas un obstacle.

On démontre expérimentalement que les corps solides condensent l'atmosphère électrique d'un corps électrisé en entourant ce corps électrisé de corps solides bons conducteurs, car l'attraction qui s'exerçait dans l'air à une distance assez grande cesse d'être sensible; quand au contraire le corps électrisé est enveloppé d'une substance peu conductrice comme le verre, l'action attractive à distance persiste. Dans ce cas, la condensation du fluide qui forme l'atmosphère n'a pas lieu.

L'électricité développée dans les corps solides par la présence d'un corps électrisé est appelée électricité par influence, et nous examinerons ce phénomène en lui-même; mais on n'a point observé que l'espace vide ou rempli par des gaz, qui entourait les corps chargés d'électricité, subissait la même influence dans un

rayon beaucoup plus étendu, et que ce qu'on a nommé la sphère d'activité, par rapport à l'attraction de la charge d'électricité, était une atmosphère électrique formée par une électricité différente provenant de la décomposition du fluide neutre ambiant. Cette électricité neutre ambiante, cette atmosphère électrique, sont cependant des vérités faciles à démontrer et qui sont intimement liées au phénomène de l'électricité par influence.

L'attraction à distance des corps électrisés sur les corps à l'état ordinaire est donc encore le résultat d'attractions affinitives entre l'éthérée et l'électrile, et l'effet qu'on juge être à distance est en réalité un effet de continuité, puisque l'atmosphère électrique relie le corps attiré au corps attractif.

#### ANTAGONISME DES CHARGES D'UNE MÊME ÉLECTRICITÉ, ET DES RÉPULSIONS ÉLECTRIQUES.

L'étude consciencieuse que nous avons faite des deux électricités au point de vue chimique nous a conduit déjà à des résultats tout à fait inattendus, et cependant nous avons encore à exposer sur les répulsions électriques des idées entièrement nouvelles. L'examen sévère que nous en avons fait nous a démontré que ce qu'on appelait ainsi n'était qu'une apparence, et qu'en réalité les électricités semblables ne se repoussent pas.

C'est cependant encore là l'un des fondements de la science actuelle : l'axiome, *les électricités semblables se repoussent*, n'est-il pas le complément nécessaire du premier, *les électricités différentes s'attirent* ? De grands physiciens ont démontré que les électricités se tenaient à la surface des corps, de grands géomètres en ont calculé et trouvé la cause dans la répulsion mutuelle des molécules semblables ; enfin deux feuilles d'or, deux balles de sureau, chargées d'une même électricité, s'écartent, et pourquoi cet écart aurait-il lieu s'il n'y avait pas répulsion entre les électricités semblables ?

Nous répondrons à tout ; comparons d'abord les idées d'attraction et de répulsion. L'attraction électrique a lieu entre l'éthérée et l'électrile, parce que ces corps sont doués d'affinités différentes ; ils s'attirent pour l'union chimique, et cette attraction est également perceptible sur beaucoup d'autres corps oxygènes et basiques mis en

présence, tels que le gaz acide chlorhydrique et l'ammoniaque, la chaux et l'acide carbonique de l'air. Il faut donc admettre l'attraction affinitive dont on connaît le but ; mais la répulsion entre les molécules semblables n'est pas nécessaire, il suffit que les corps qui possèdent la même affinité restent indifférents les uns aux autres, les molécules acides ne se fuient pas, non plus que les molécules alcalines ; une goutte d'hydrate de soude ou de potasse, déposée sur une glace polie, ne s'étend pas comme le feraient des molécules qui se repousseraient ; la goutte reste demi-sphérique comme si elle était d'eau pure. Une goutte d'acide sulfurique se comporte de même. Dans ces cas l'attraction est donc manifeste, tandis que la répulsion ne se montre pas. On peut dire alors que pour les corps pondérables le mode d'union c'est l'attraction, le mode de séparation, l'indifférence. Dans le monde moral nous avons l'amour, l'indifférence et la haine ; est-ce donc cette dernière passion que les physiciens attribuent aux molécules électriques semblables ? Si les phénomènes d'attraction et de répulsion peuvent s'expliquer par l'affinité et l'indifférence, l'idée de répulsion directe est absurde. Or, nous démontrerons que les écarts des corps chargés d'électricités semblables sont des effets d'une double attraction.

En étudiant les attractions des corps électrisés sur les corps à l'état naturel et dans l'air, nous avons constaté que le fluide neutre ambiant formait autour du corps électrisé une atmosphère d'électricité contraire s'étendant jusqu'aux limites de la sphère d'action, et contenant l'équivalent en capacité de l'électricité centrale. C'est la condition dans laquelle les physiciens examinent comment l'électricité se distribue sur le corps où elle est confinée, sans se douter toutefois de cette condition. Une sphère creuse isolée est chargée d'électricité, et par une ouverture ménagée à cet effet, un disque de métal isolé, appelé électrophore, est porté au contact intérieur et il en sort sans aucune charge ; donc l'intérieur de la sphère ne contient point d'électricité ; sur la surface extérieure, au contraire, le disque se charge fortement, et son action sur l'électromètre démontre que toute l'électricité est là déposée en une couche mince.

Telle est l'expérience capitale sur laquelle on s'appuie pour établir en principe que les molécules des électricités semblables se repoussent. Dans cette théorie, elles ne sont retenues à la surface

des corps que par l'air, corps mauvais conducteur, qui fait obstacle à leur fuite.

Nous connaissons les conditions de l'expérience, et notre raisonnement n'est pas le même ; nous disons : puisque l'électricité accumulée sur un corps isolé décompose le fluide neutre ambiant en attirant autour d'elle l'électricité contraire, nécessairement cette même électricité est attirée par l'atmosphère électrique qui l'environne, et c'est par l'effet de cette attraction qu'elle vient jusqu'à la surface de la sphère, où on la trouve déposée, tandis qu'à l'intérieur cette même sphère n'en contient pas une trace.

Le fameux géomètre Poisson, appelé par les physiciens à vérifier par le calcul la théorie des molécules semblables répulsives, trouva, il est vrai, que la disposition de l'électricité à la surface des corps isolés rendait la répulsion mutuelle infiniment probable, mais on conçoit, sans être géomètre, qu'une répulsion intérieure conduit au même résultat qu'une attraction extérieure. Poisson aurait donc pu répondre : Les formules disent que c'est un effet de répulsion intérieure, à moins que ce ne soit l'effet d'une attraction extérieure. Donc le calcul ne résolvait pas la question.

M. Faraday, dans ces derniers temps, sans dévoiler, selon nous, la véritable cause de la distribution de l'électricité sur les corps isolés, a attaqué toutefois avec succès les théories admises ; il a démontré expérimentalement que les corps isolés chargés d'électricité conservaient cette électricité aussi longtemps dans le vide que dans l'air. C'est une grave atteinte pour la théorie des répulsions, qui ne peut plus attribuer à la pression de l'air le maintien de l'électricité à la surface des corps.

Une autre contradiction qui n'a pas été signalée est celle-ci : si les molécules d'une même électricité se repoussaient, il ne serait pas possible d'en charger un corps d'une manière sensible ; une molécule chasserait l'autre dans l'air comme dans le vide ; mais tout démontre que les atomes semblables, des corps impondérables comme des corps pondérables, sont indifférents les uns aux autres.

Nous arrivons à l'expérience qui semble, au premier abord, péremptoire dans la question : deux feuilles d'or, deux balles de sureau, s'écartent lorsqu'elles sont chargées par la même électricité. N'est-ce donc pas une répulsion ? Nous l'avons dit déjà, ce n'est



que l'apparence. Si nous avons deux balles de sureau, suspendues à des fils isolants à une très-petite distance l'une de l'autre, et que nous touchions l'une d'elles avec le bouton d'une bouteille de Leyde, de manière à la charger d'électricité, son atmosphère électrique est aussitôt formée; la boule voisine est comprise dans cette atmosphère et se rapproche (nous supposons qu'elle ne vient pas jusqu'au contact). Si nous touchons alors la seconde balle avec le bouton de la même bouteille de Leyde, elle prend la même charge d'électricité, et tend aussi à former son atmosphère électrique; mais l'espace manque, et les deux corps électrisés qui doivent occuper le point central de leurs atmosphères se trouvent sur l'un des bords. C'est alors que, sollicités par leurs atmosphères électriques respectives, ils s'éloignent l'un de l'autre autant qu'ils le peuvent.

Fig. 3.

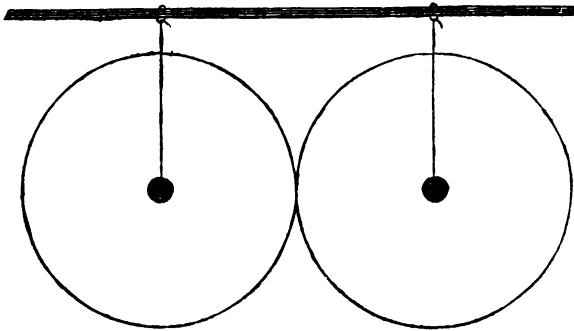
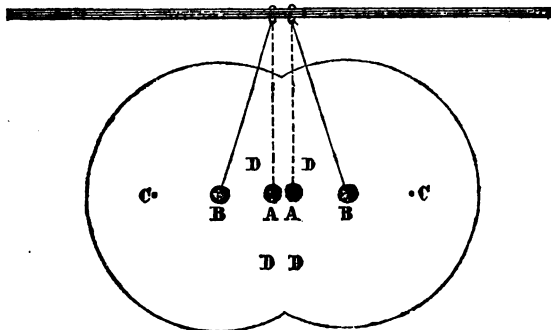


Fig. 4.



La figure 3 représente deux balles de sureau électrisées et suspendues à une distance suffisante l'une de l'autre pour qu'il n'y ait

as d'action entre elles ; on les voit entourées de leurs atmosphères électriques, dont les limites sont tracées par des cercles, et naturellement elles en occupent le point central.

Dans la figure 4, les fils de suspension ont été rapprochés jusqu'à ce que les deux balles, à l'état naturel, soient presque en contact, en A A, et recevant alors une même charge d'électricité, elles se sont éloignées l'une de l'autre comme on les voit en B B, en tendant chacune vers le centre de leur atmosphère électrique, qui est leur point d'équilibre. Ce centre serait en C C, parce qu'alors les deux atmosphères seraient régulières, et ne se toucheraient que par leurs limites, comme dans la fig. 5, mais l'attraction terrestre s'y oppose.

L'attraction des corps électrisés pour les centres de leurs atmosphères est donc en réalité la cause de la divergence des balles électrisées par la même source, et la supposition faite jusqu'ici d'une force de répulsion qui répugne à la raison, n'est nullement nécessaire. Cette attraction du corps électrisé pour le point central de son atmosphère électrique est du reste facile à comprendre, puisque c'est là seulement qu'il est attiré également dans toutes les directions. Ainsi, dans la figure 4, il est évident que la partie C, ou extérieure de chaque atmosphère, attire plus fortement les corps électrisés que la partie D D, qui n'a pu se développer faute d'espace ; et par ces attractions qui s'exercent à droite sur un corps et à gauche sur l'autre, on s'explique la divergence des balles de sureau ou des feuilles d'or chargées d'électricités semblables, sans qu'il y ait réellement de répulsion, mais bien une double attraction qui s'exerce dans des directions opposées.

Nous pourrions, comme bien d'autres physiciens, placer ici un petit système du monde basé sur les attractions des corps électrisés et sur les atmosphères électriques telles que nous venons de les dévoiler, et ce serait un assez beau triomphe pour l'électro-chimie, s'il en résultait la preuve que l'affinité chimique étendue aux corps impondérables est la cause réelle qui relie les satellites aux planètes et les planètes au soleil ; mais nous croyons que ce serait une véritable digression, et qu'il convient mieux d'en faire l'objet d'un mémoire particulier <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ce mémoire aura pour titre : *Recherches sur l'attraction affinitive, l'attraction universelle et la gravitation.*

Notre objet étant surtout l'étude des phénomènes électro-chimiques, nous nous bornerons à la recherche que nous venons de faire sur la nature des attractions électriques, qui sont incontestablement des attractions affinitives ou chimiques, et nous renverrons aux traités de physique pour les moyens qui servent à en déterminer le mode et la puissance. Nous dirons seulement qu'on doit à Coulon un instrument dit *balance de torsion*, qui sert à comparer les attractions et les répulsions des différentes charges d'électricités, et qu'il a démontré, par des expériences précises, que la force avec laquelle s'attirent deux corps qui sont chargés d'électricités différentes, est inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare, et que les répulsions entre les électricités semblables ont lieu dans les mêmes conditions. Ses expériences ont également prouvé qu'à des distances égales, les attractions et les répulsions sont en raison composée des quantités d'électricité dont les deux corps sont chargés.

DISTRIBUTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES CORPS CONDUCTEURS  
ISOLÉS.

C'est encore à l'habile physicien Coulon qu'on doit les premières recherches sur l'arrangement de l'électricité déposée sur un corps bon conducteur isolé. Nous avons cité déjà l'expérience d'une sphère creuse chargée d'électricité, sur laquelle le plan d'épreuve, fait d'un morceau de clinquant monté sur un manche isolant, prend du fluide à la surface, tandis qu'il ne prend rien dans l'intérieur, où il pénètre par une ouverture préparée dont il ne touche pas les bords ; ce qui démontre que l'électricité se tient à la surface extérieure d'un corps, au lieu de se répandre librement dans toute sa masse ou d'occuper toutes les surfaces.

Une autre expérience, aussi concluante, confirme cette position toute particulière que prend l'électricité libre qu'on dépose sur les corps : si deux sphères semblables sont électrisées ensemble et séparées ensuite, et qu'on touche l'une d'elles avec une sphère métallique pleine et l'autre avec une sphère métallique creuse de même rayon, on trouve que ces dernières ont une charge d'électricité semblable, la sphère creuse fût-elle même formée d'un simple papier doré.

Cependant l'électricité ne se répartit également sur les corps conducteurs que lorsqu'ils ont la forme sphérique. Sur un ellipsoïde de révolution, la charge d'électricité est plus forte aux extrémités du grand axe qu'aux extrémités du petit, et la différence entre les deux charges, dont on mesure la force au moyen du plan d'épreuve appliqué et porté à la balance de torsion, est d'autant plus considérable qu'il y a plus de différence entre les deux axes.

Sur un cylindre dont les bouts sont arrondis, on trouve aux deux extrémités des charges beaucoup plus fortes qu'au milieu. M. Delarive a trouvé qu'un cylindre de 3 centimètres de diamètre et 85 de longueur, terminé par deux demi-sphères, touché successivement par le plan d'épreuve au milieu et à l'une de ses extrémités, manifeste des réactions électriques dont la première est à la seconde comme 1 est à 2,50.

L'augmentation de l'électricité vers les extrémités et vers les arêtes a lieu également pour les corps à surfaces planes ou prismatiques; elle est surtout sensible sur les corps dont la longueur est au moins double de la largeur.

Il ne peut y avoir de doute sur la position que prend l'électricité sur la limite extérieure des corps conducteurs, mais les explications qui ont été données sur la cause de ce phénomène sont loin d'être aussi certaines que le fait lui-même. On veut que les molécules des électricités semblables soient entre elles à l'état de répulsion, et que la répartition du fluide sur les corps soit un effet de cette répulsion agissant entre les molécules en raison inverse de la distance, et comme preuve on invoque la théorie mathématique; mais nous l'avons dit, la preuve mathématique n'est pas plus favorable à la théorie des répulsions mutuelles des molécules semblables qu'à la théorie nouvelle, car en démontrant que les molécules du fluide s'arrangent *comme si elles étaient sous l'action d'une répulsion centrale et réciproque*, elle omet nécessairement l'alternative, à moins que ce ne soit le contraire, et qu'elles ne soient sous l'influence d'une attraction extérieure.

Nous l'avons démontré, les molécules semblables ne se repoussent pas, elles sont indifférentes les unes aux autres; la force de répulsion n'est pas une force réelle, mais un effet secondaire de la force attractive, et si l'on admet, comme l'examen le démontre, que toute élec-

tricité libre accumulée sur un corps isolé se forme une atmosphère équivalente d'électricité contraire aux dépens du fluide neutre éther ambiant, on conçoit la position de l'électricité sur la surface extérieure d'un corps isolé, car si, par son affinité, elle attire l'électricité du genre différent autour d'elle, sans pouvoir s'y combiner à cause de sa trop grande dilatation, elle est aussi nécessairement attirée et portée dans toutes les directions sur l'extrême limite du corps.

L'explication de l'accumulation du fluide électrique sur les bouts des grands axes des ellipsoïdes et des cylindres, et sur les angles des corps anguleux divers, nous paraît être celle-ci : l'atmosphère électrique se développe avec plus de liberté sur les bouts des corps allongés que sur leurs milieux, et son développement détermine l'accumulation de l'électricité. Par exemple : un cylindre allongé, possédant une atmosphère électrique annulaire dans l'espace droit et semi-sphérique à chaque bout, cette dernière offre plus de facilité au rapprochement des fluides du corps et de l'atmosphère, et détermine l'affluence vers les bouts. C'est donc parce que l'électricité éprouve une certaine difficulté dans la formation de son atmosphère électrique sur les corps droits ou planes, qu'elle cherche les bouts et les angles les plus éloignés les uns des autres. Dans l'expérience de la sphère creuse, c'est la même cause qui fait porter la presque totalité de l'électricité à la surface, l'intérieur n'offrant pas l'espace nécessaire pour la formation d'une atmosphère électrique sensible; mais si la sphère était d'un volume suffisant, il y aurait partage de l'électricité entre les deux faces d'une manière appréciable, bien que la face extérieure serait encore plus chargée à cause du développement plus facile de l'atmosphère électrique.

#### Pouvoir des pointes.

La tendance des électricités déposées sur les corps isolés allongés à se porter en plus fortes proportions sur les extrémités augmente avec l'allongement, et lorsque les bouts des prismes ou des cylindres, au lieu d'être arrondis, se terminent par des pointes l'affluence est telle, que l'électricité rompt la couche d'air au point extrême et va rejoindre son atmosphère électrique.

Nous verrons en étudiant l'électricité dynamique, que les cou-

rants d'une pile ne marchent bien qu'autant qu'ils sont dirigés l'un vers l'autre ; c'est pour nous la preuve que les électricités qui s'échappent par les pointes ne se répandent pas simplement dans l'air, comme on le suppose, mais se dirigent vers l'atmosphère d'électricité différente qu'elles ont attirée, et forment par leur réunion du fluide neutre éthéré qui se mêle à l'air et au fluide éther ambiant.

Le pouvoir attribué à la couche d'air qui enveloppe le corps électrisé de retenir le fluide à la surface des corps ne peut plus être soutenu, ainsi que nous l'avons dit, par suite d'expériences qui démontrent que les corps isolés conservent aussi leur électricité dans le vide, et nous sommes forcés de reconnaître que l'air sec n'agit, comme le vide, que parce qu'il n'est pas conducteur ; mais nous croyons que l'électricité est retenue sur les corps conducteurs isolés par une attraction particulière dépendant de la facilité de pénétration et comparable à l'affinité capillaire. En réalité, la couche d'électricité arrive à la surface du corps isolé, mais elle n'en dépasse pas les limites, et comme elle est toujours logée dans sa substance, elle s'y trouve naturellement retenue. Dans ce système tout naturel, l'écoulement de l'électricité par les pointes ou les angles aigus s'explique par l'attraction d'une atmosphère électrique développée sur ces points, et le peu d'attraction que le métal peut exercer sur l'électricité à l'extrême limite de la pointe, où la quantité d'électricité est la plus forte, tandis que la quantité de métal est très-faible.

Il est d'ailleurs facile de démontrer que les liquides retenus dans les corps par la capillarité éprouvent également le pouvoir des pointes. Si, par exemple, on taille dans une éponge une boule et un cône un peu allongé, et qu'après avoir suspendu ces deux pièces par des fils non tordus, le cône ayant la pointe en bas, on les plonge dans l'eau de manière à les imbiber complètement, on voit, en les retirant, que l'éponge en boule conserve toute son eau, tandis que l'éponge conique perd du liquide par sa pointe ; c'est-à-dire que sur la pointe de l'éponge il n'y a plus assez de matière pour que l'eau soit soustraite par la force de capillarité à la force de gravitation. L'électricité dont un métal est imbibé à sa partie extérieure n'est-elle pas dans le même cas en présence de son atmosphère électrique ?

ÉLECTRICITÉ PAR INFLUENCE.

Les corps bons conducteurs, placés dans le voisinage des corps électrisés, prennent un état électrique opposé; c'est ce qu'on appelle l'électricité développée par influence. D'après notre expérience, cette électricité développée par influence n'est pas seulement sensible sur les corps solides placés dans le voisinage du corps primitivement électrisé, mais aussi dans l'air qui l'entoure; de sorte qu'on peut considérer que la distance à laquelle un corps électrisé fait sentir son influence est celle de son atmosphère électrique. Si dans cette atmosphère on place un corps conducteur assez léger, il se charge de l'électricité qui le compose par une espèce de condensation, et il est attiré par le corps électrisé; lorsque le corps présenté est bon conducteur, non isolé, et d'un poids suffisant pour n'être point déplacé par l'attraction, il se charge aussi d'une électricité différente à celle du corps électrisé, mais cette électricité, il la prend à l'atmosphère et à la terre tout à la fois. Enfin, ce corps étant isolé et d'un certain volume, surtout en longueur, la partie rapprochée du corps électrisé se charge d'électricité différente, et la plus éloignée d'électricité semblable.

M. Delarive constate dans son traité (t. I, p. 84), en s'appuyant des expériences de M. Mohr, que le point neutre qui sépare les deux électricités développées sur un corps isolé soumis à l'influence dépend de la charge et de la distance, mais qu'il est toujours rapproché de l'extrémité la plus voisine du corps électrisé. Sur un cylindre isolé de 65 centimètres de longueur, influencé par un corps chargé d'électricité positive, placé à la distance d'un centimètre, le point neutre, dans une expérience de M. Mohr, s'est trouvé à la distance d'un centimètre de l'extrémité voisine du corps électrisé; l'espace occupé par l'électricité négative était donc d'un centimètre de la longueur, tandis que l'électricité positive en occupait 64 centimètres.

Selon nous, cette quantité d'électricité négative produite par la seule influence est loin d'être équivalente à celle qui l'attire, et ne peut provenir d'une source considérable comme celle qu'on lui attribue communément, car les physiciens admettent jusqu'ici que les

corps contiennent des quantités inépuisables de fluide naturel, et que c'est à la décomposition de cette double électricité qu'on doit les deux électricités produites par l'influence. Si cela était, pourquoi l'électricité négative, attirée par la charge d'électricité positive, n'atteindrait-elle pas l'équivalence sur le corps isolé, comme elle l'atteint sur le corps en communication avec la terre ? Mais ces deux électricités proviennent évidemment du fluide éther ambiant qui nous inonde de toute part, pénètre les corps librement sans se combiner, et se décompose facilement en ses deux éléments sous l'influence d'un corps chargé de l'une ou l'autre électricité.

Ce qui démontre que l'électricité développée par influence sur un corps isolé n'est point équivalente de celle qui la produit, c'est que si l'on touche ce corps avec le doigt mouillé pendant l'expérience, il se charge aussitôt d'une quantité beaucoup plus considérable d'électricité différente qui, après avoir annulé l'électricité semblable, est encore capable d'annuler presque complètement celle du corps produisant l'influence par le contact direct, ou de la dissimuler par le contact médiat des deux corps placés en opposition sur une lame de verre, ou toute autre lame isolante.

Dans la théorie admise on dit que le doigt, ou le conducteur avec lequel on touche le corps influencé, produit la soustraction de l'électricité semblable, qui est repoussée sur sa partie postérieure, mais c'est là une erreur évidente et que tout démontre ; d'abord l'augmentation considérable de la somme d'électricité différente par le toucher ; ensuite, en étudiant le sens du courant au moment du toucher, on constate que c'est un courant rentrant qui a lieu. On peut d'ailleurs toucher le corps par le bout antérieur chargé d'électricité différente, aussi bien que par la partie portant l'électricité semblable, et le résultat est le même. Il faut donc reconnaître qu'on a porté et non soustrait de l'électricité.

Une expérience facile à répéter nous a également démontré la vérité de notre assertion. Nous avons soumis à l'influence d'une sphère métallique chargée d'éthérile un conducteur isolé de 8 centimètres de longueur, en moelle de sureau dorée, porté sur deux pieds, et après avoir constaté que le point neutre séparant les deux électricités développées était environ à deux centimètres de la partie antérieure, nous avons opéré la section du conducteur en cet endroit ;



rétablissant alors le contact entre les deux sections et renouvelant l'influence dans les mêmes conditions, puis séparant subitement les deux portions du conducteur et les éloignant du globe chargé d'éthérile, nous avons pu constater sur la section antérieure, de deux centimètres, de l'électrile libre, et sur la section postérieure, de six centimètres, de l'éthérile; mais la charge d'électrile, bien qu'exerçant la plus forte action sur l'électromètre, était cependant très-faible. Nous avons alors répété l'expérience en soumettant de nouveau les deux sections du conducteur réunies à l'influence, et touchant son bout postérieur pendant cette influence avec le doigt mouillé aussitôt retiré, nous avons constaté que le conducteur entier restait chargé d'électrile hors de l'influence, comme on l'a constaté depuis longtemps, mais encore que cette charge était beaucoup plus forte que dans le premier cas. Ce n'était donc pas la même charge débarrassée de son éthérile, mais le doigt avait apporté de l'électrile pris à la terre, qui s'était ajouté au premier par l'effet de l'attraction de l'éthérile exerçant l'influence jusqu'à l'équivalence. En traitant de l'électrophore, nous démontrerons par des expériences plus nettes encore les véritables sources des électricités par influence.

Lorsqu'on soumet à l'influence plusieurs conducteurs isolés se suivant les uns les autres à peu de distance, on trouve que chaque conducteur est chargé d'électricités diverses à chaque bout, l'électricité différente aux parties antérieures, l'électricité semblable aux postérieures; mais si l'on vient à toucher le dernier conducteur avec le doigt ou tout autre bon conducteur communiquant à la terre, il arrive souvent qu'on produit des étincelles instantanées entre les conducteurs et le globe opérant l'influence, et qu'il y a neutralisation. Ce phénomène s'accorde évidemment avec nos explications et nullement avec la théorie de la soustraction. C'est de l'électricité exerçant l'influence que part l'étincelle, et elle ne part que parce que le doigt a chargé subitement les conducteurs d'une quantité d'électricité différente quatre ou cinq fois plus considérable que celle qui s'y trouvait déjà.

On verra plus loin que c'est sur cette prétendue soustraction des électricités repoussées que sont fondées les théories de la machine électrique, de l'électrophore, du condensateur, et même du para-

tonnerre. Nous appelons sur ce point l'attention toute particulière des jeunes physiciens qui voudront, avec nous, marcher à la recherche de la vérité.

#### ÉLECTROMÈTRES ET CONDENSATEURS.

La découverte de l'électricité par influence a conduit à la construction de divers électroscopes ou électromètres qui sont très-utiles pour déterminer la nature et la puissance des charges électriques que l'on parvient à isoler. Ces instruments se composent toujours d'une cloche en verre portant un conducteur métallique fixe, mastiqué avec de la gomme laque dans la partie supérieure du vase, terminé par une boule en dehors et par une lame en dedans. C'est à cette lame qu'on suspend par deux conducteurs mobiles, soit deux brins de paille, soit deux feuilles d'or battu, soit encore deux balles de moelle de sureau, par des fils métalliques très-fins.

Lorsqu'en approchant un corps au contact du conducteur fixe, il y a divergence entre les pailles ou les lames d'or, etc., on est assuré que ce corps est d'autant plus chargé d'électricité, que la divergence est plus grande, et si l'on a pris soin de tracer des divisions sur le verre, en partant d'un point 0, qui correspond au repos, on arrive à pouvoir exprimer les divergences des feuilles d'or par le nombre des divisions ou degrés qu'elles atteignent. On peut même se dispenser de toucher le conducteur avec le corps électrisé, car la divergence des feuilles d'or a lieu à distance, en raison de ce que le conducteur de l'électroscope, s'électrisant par influence, offre l'électricité différente sur le bouton, et l'électricité semblable sur les feuilles.

Pour reconnaître le genre d'électricité auquel on a affaire, il faut préalablement charger l'électroscope, par influence, d'une électricité connue; pour cela, on approche un corps électrisé de l'instrument, et on pose le doigt sur le bouton, ensuite on retire d'abord le doigt, puis le corps électrisé, et si l'on s'est servi d'un corps chargé d'éthérile, on a donné aux lames mobiles une charge d'électrile. Alors, tout corps qui, par son approche du bouton, augmente la divergence des feuilles, fait nécessairement connaître qu'il est aussi chargé d'électrile, puisque c'est cette électricité qu'il leur envoie par son at-

traction sur l'éthérile. Quant à la diminution dans la divergence, elle ne prouve pas péremptoirement la présence de l'électricité contraire, attendu que les corps bons conducteurs à l'état naturel produisent également cet effet. Il faut donc dans ce cas présenter le corps qu'on éprouve à un électroscope chargé d'éthérile par l'influence de l'électrile, afin de constater l'augmentation de divergence.

L'électromètre à condensateur est muni de deux disques en laiton parfaitement planes et recouverts sur leurs faces de vernis à la gomme laque, dont l'un se visse sur l'électroscope ordinaire à feuilles d'or en place du bouton, tandis que l'autre, servant à recueillir l'électricité que l'on veut reconnaître, se place par dessus, à l'aide d'un manche de verre isolant. Lorsque ce second plateau, appelé collecteur, a pris une charge quelconque d'électricité, il ne la transmet pas au plateau inférieur, à cause des couches de vernis qui les séparent; mais il agit sur lui par influence, et si l'on touche ce dernier en dessous avec le doigt, il acquiert une quantité presque équivalente d'électricité contraire; on enlève alors le plateau supérieur, et la divergence des feuilles d'or indique la puissance de la charge, quand même elle serait faible.

Cet instrument peut d'ailleurs recevoir plusieurs charges successives de la source électrique, et rendre sensibles, en multipliant la puissance, de simples traces d'électricité. Il suffit pour cela de toucher le plateau inférieur avec le doigt chaque fois que le supérieur prend une charge nouvelle à la source électrique, car l'électricité contraire, portée par le doigt sur le plateau inférieur, dissimule chaque fois l'électricité recueillie; et, par ce moyen, permet au collecteur de prendre une nouvelle charge d'électricité libre.

Les propriétés que possèdent deux disques métalliques planes superposés, mais séparés par deux couches de vernis, méritent d'être étudiées sous plusieurs rapports: d'abord, comme nous venons de l'expliquer, en jouant le rôle de condensateur de l'électricité lorsqu'on touche toujours le disque le moins chargé; c'est le moyen de fixer, en la rendant latente par l'appel d'une électricité contraire, l'électricité libre qu'on veut étudier. En effet, ces deux électricités ainsi rapprochées, qui ne sont séparées que par une couche isolante fort mince sans pouvoir se réunir et se combiner, sont cependant en communication par leurs affinités, puisqu'elles s'annulent en appa-

rence; ce sont bien des électricités *dissimulées*, mais on les retrouve avec leurs propriétés par la séparation des plateaux. Lorsqu'au lieu de toucher avec le doigt le disque le plus faiblement chargé des deux plateaux réunis, on touche au contraire celui qui manifeste de l'électricité libre par un léger excès de charge, c'est-à-dire, en premier lieu, le disque chargé directement, puis l'inférieur, et ainsi alternativement, l'effet est inverse, car au lieu d'ajouter, comme dans le premier cas, on retire de l'électricité qui s'écoule dans le sol, et les deux plateaux sont bientôt déchargés. La théorie de la bouteille de Leyde, dont nous parlerons plus loin, est la même que celle des plateaux condensateurs.

Pour empêcher l'air humide d'enlever l'électricité dont on charge l'électromètre, on le place quelquefois dans une cage en verre contenant des fragments de chaux ou de chlorure de calcium pour absorber la vapeur d'eau; l'extrémité du conducteur reste seule en saillie au dehors.

#### ÉLECTROPHORE.

L'électrophore est un instrument inventé par Volta, dont le principe est encore l'électricité développée par influence; il sert à produire l'éthérile, ou électricité positive, pour diverses expériences. Il se compose d'un gâteau de résine à surface plane, et d'un plateau en métal à bords arrondis, d'une dimension moindre. On fait aussi ce plateau avec un disque de bois, qu'on recouvre d'une feuille d'étain; dans tous les cas, ce plateau doit porter un manche de verre qui permet de le tenir isolé.

Pour donner une charge d'éthérile au plateau, on bat le gâteau de résine avec une peau de chat bien sèche, ce qui la charge d'électrile, puis on pose le plateau dessus en le touchant d'un doigt qu'on retire aussitôt. En soulevant le plateau, on le trouve alors chargé d'une quantité d'éthérile suffisante pour donner l'étincelle dans les analyses des gaz par l'endiomètre et pour d'autres expériences. Le plateau peut être rechargé de la même manière sur le gâteau de résine, tant que celui-ci conserve son électricité.

La charge d'éthérile que l'opérateur développe sur le plateau est produite par influence comme dans le condensateur; la surface appliquée sur la résine est d'abord chargée d'une faible quantité d'é-

thérile, tandis que la face opposée possède de l'électricité contraire, parce que ces deux électricités proviennent seulement de la décomposition du fluide éther ambiant ; mais au moment où le plateau est mis en communication avec la terre, par l'application d'un doigt humide, la charge d'éthérile augmente tout à coup dans une proportion considérable ; une partie neutralise l'électrile de la face extérieure, et l'autre, bien plus forte, amène la charge d'éthérile presque à l'équivalence de la charge d'électrile du gâteau de résine. Aussi serait-ce en vain qu'on chercherait à reconnaître directement cette charge d'éthérile pendant la réunion des deux parties de l'appareil ; ses propriétés sont complètement dissimulées, et ce n'est qu'après la séparation que le plateau peut agir sur l'électroscope et donner des étincelles.

Pour démontrer quelles sont les charges d'éthérile et d'électrile avant le toucher, nous avons construit un plateau avec deux glaces percées au centre et munies, l'inférieure d'un manche isolant central passant à travers l'ouverture de la supérieure, et celle-ci de deux manches ou supports, aussi isolants, implantés dans deux ouvertures faites à cinq centimètres du centre de chaque côté. Ce plateau ainsi disposé a été recouvert, sur ses deux faces, d'étain en feuilles s'arrêtant à une petite distance du bord, et cette portion libre du verre ainsi que le bord ont été vernis à la gomme laque de manière à isoler les deux faces métalliques. Pour faire l'expérience, la communication est faite d'avance entre les deux faces par une petite bande d'étain collée sur les deux feuilles et faisant l'anse en dehors ; mais aussitôt que le plateau est posé, en le tenant par le manche central, sur le gâteau de résine électrisé, cette communication est enlevée à l'aide d'un tube de verre. Le plateau est alors levé en deux parties, la supérieure d'abord par les deux manches, l'inférieure par son support central, et les deux électricités, obtenues ainsi par l'influence seule sur des corps isolés, sont appréciées à l'électroscope. Nous avons trouvé dans ce cas que le plateau supérieur était faiblement chargé d'électrile, il ne donnait pas d'étincelle sensible, son action sur l'électroscope à balles de sureau n'avait lieu qu'à la distance de huit à dix centimètres ; l'inférieur, chargé d'éthérile, agissait sur l'électroscope à la distance de vingt à vingt-cinq centimètres, et donnait une étincelle. D'après cela, la charge d'éthérile

du plateau inférieur est trois ou quatre fois plus forte que celle d'électrile du supérieur, et la théorie admise ne peut se soutenir, puisqu'il faudrait l'égalité dans les deux charges. Au contraire, nous nous expliquons très-bien avec la nouvelle théorie, que le plateau inférieur a condensé tout l'éthérile du fluide éther ambiant, en présence de l'électrile du gâteau de résine, et que le supérieur, lui cédant également ce qu'il en possédait par pénétration du même fluide, reste chargé d'une faible quantité d'électrile. Ce nouvel électrophore prendra certainement sa place dans les cabinets de physique, pour démontrer la véritable théorie des électricités par influence.

On commet d'ailleurs une inexactitude en affirmant dans les traités d'électricité que l'électrophore ne se charge pas sur le gâteau de résine sans être touché par le doigt ou un conducteur, car notre plateau inférieur posé seul par le manche isolant s'est chargé constamment d'électricité positive, et de manière à donner l'étincelle; les deux plateaux posés ensemble sans communication entre eux ont pris également des charges d'éthérile, l'inférieur donnant l'étincelle, et le supérieur agissant sur l'électroscope d'une manière non équivoque, et repoussant les balles de sureau chargées d'éthérile comme l'inférieur, mais à une distance beaucoup moindre. Nous en concluons que les corps conducteurs isolés, de peu d'épaisseur, comme les feuilles métalliques, prennent de l'électricité à l'atmosphère qui les environne par l'effet de l'influence, puisque la charge persiste après l'influence. Si les corps épais paraissent revenir à l'état naturel après avoir manifesté les deux électricités aux deux points extrêmes, c'est qu'ayant pris ces deux électricités à l'atmosphère et à leur propre fluide éther, il y a annulation presque complète de l'une par l'autre quand l'influence cesse. Enfin, lorsque nous avons posé nos plateaux réunis par la bande d'étain sur le gâteau en touchant le supérieur avec le doigt mouillé, il y a eu étincelle par l'éthérile s'élançant sur le plateau, et par leur séparation nous les avons trouvés chargés du même fluide, l'éthérile; mais le premier donnait une faible étincelle, et le second une très-forte.

La charge d'éthérile du plateau inférieur touché avec le doigt, comparée à celle du même plateau dans la première expérience, où l'électrile est enlevé par le plateau supérieur, est d'ailleurs infiniment plus forte. Il faut donc reconnaître que ce n'est pas en enlevant

l'électricité négative, par le doigt conducteur, qu'on rend l'électricité positive évidente, mais comme tout le démontre, que ce conducteur apporte une charge d'électricité positive au corps soumis à l'influence.

#### MACHINE ÉLECTRIQUE.

La machine électrique proprement dite, avec laquelle on prépare des quantités considérables d'électricité statique, est composée de trois parties essentielles.

1° Un plateau de verre, percé à son centre et monté sur un axe à manivelle; 2° des coussins rembourrés en crin, ayant sur les faces qui touchent le plateau un cuir enduit d'amalgame ou d'or musif, et communiquant au sol par une chaîne métallique; 3° un conducteur isolé, ordinairement formé de un ou deux cylindres creux en laiton, arrondis par les bouts, et portant deux mâchoires qui embrassent le plateau sur ses bords de chaque côté, tandis que les deux coussins embrassent le même plateau du haut et du bas jusqu'au tiers de sa hauteur. L'isolement des cylindres métalliques destinés à recueillir l'électricité s'opère au moyen de supports en cristal, recouverts d'un vernis à la gomme laque.

Lorsqu'on veut produire de l'électricité avec cette machine, on commence par chauffer légèrement avec un réchaud les colonnes de cristal et le plateau, puis on les frotte avec du papier joseph sec et chaud; on chauffe également les coussinets, préalablement enduits d'or musif, et ces préparatifs terminés, on met en mouvement le plateau de verre par la manivelle, de manière à ce qu'il circule vivement entre les coussins. Le frottement ainsi opéré ne tarde pas à développer les deux électricités, savoir : l'électrile, ou électricité résineuse, qui se porte sur les coussins et s'écoule par les petites chaînes qui touchent au sol, et l'éthérile, qui reste sur le plateau de verre, et qui, rencontrant les branches ou mâchoires dont nous avons parlé, se rend par là sur les conducteurs isolés, où il s'accumule. Pour constater l'accumulation de l'électricité sur le conducteur, on en approche à distance une tige métallique terminée en boule et portée sur un manche de verre; et par la vivacité des étincelles qui s'élancent du conducteur sur la boule, on peut juger de la charge de la machine. Il faut d'ailleurs, pour obtenir d'une

machine son maximum d'effet, opérer dans un air sec, car l'air humide enlève l'électricité à mesure qu'elle se produit.

Pour comprendre la formation de ces deux électricités, il faut se rappeler les principes que nous avons établis. Nous avons vu que dans la pile de Volta les deux électricités étaient produites par la combinaison de deux corps mixtes, l'un comburant, l'autre combustible, dont le premier abandonnait son éthérile, et le second son électrile; mais ici la source des électricités est différente, ce n'est plus la combinaison chimique qui la produit; le plateau de cristal et les coussins sont après l'opération ce qu'ils étaient avant. Il y a bien sur les coussins de l'amalgame ou du sulfure d'étain, mais ces corps ne sont pas indispensables; ils favorisent seulement l'adhérence pendant la friction, et c'est à la friction seule qu'on doit la production de l'électricité.

Ainsi que nous l'avons observé déjà, les physiciens des derniers siècles savaient que les corps mauvais conducteurs, tels que la résine, le soufre et le verre, devenaient électriques par le frottement, mais ils ignoraient que l'électricité produite par les frictions n'était pas toujours la même; les modernes seulement découvrirent que le verre, qui donne l'électricité vitrée quand on le frotte avec la laine ou la soie, donne l'électricité contraire quand on le frotte avec les fourrures de loutre ou de chat; de même que la résine, par certaines frictions, se charge d'électricité vitrée. Ils découvrirent également que les corps frottants s'électrisaient et prenaient constamment une électricité différente de celle du corps frotté. C'est donc maintenant un fait établi que les frictions développent toujours les deux électricités à la fois, mais que selon la nature des corps et le genre des frictions, elles se portent tantôt sur un corps et tantôt sur l'autre.

Cette constance dans la production des deux électricités, et cette variabilité dans la distribution, nous obligent à croire que les corps mauvais conducteurs, comme le verre, la résine, la laine, la soie et les fourrures, ne possèdent pas par eux-mêmes de sources particulières d'électricité de l'un ou l'autre genre, que la friction puisse mettre en évidence, et qu'au contraire ces corps servent simplement à recueillir les électricités qui se produisent en dehors d'eux par l'action du frottement. Les corps bons conducteurs isolés paraissent également donner les deux électricités par le seul effet de la friction,



sans qu'on puisse déterminer à l'avance, par un principe, comment se fera la distribution ; on doit donc croire qu'ils ne sont pas non plus les sources directes des électricités qui se développent sur eux pendant le frottement.

Quand au contraire la production de l'électricité est due à la combinaison chimique, il y a production constante d'électrile sur le métal attaqué, tandis que l'éthérile vient toujours du corps oxygène par l'intermédiaire du métal non attaqué qui complète le couple voltaïque.

Dans la machine électrique qui nous occupe, nous devons donc considérer le plateau et les coussins comme les simples agents mécaniques qui déterminent la production des deux électricités. Lorsque le plateau de verre est mis en mouvement par la manivelle, son frottement contre les coussins détermine la séparation des deux éléments du fluide éther ambiant, dont l'un, l'éthérile, lui reste adhérent, et, à chaque passage dans les mâchoires du conducteur isolé, est recueilli et porté sur le conducteur lui-même, où il s'accumule, tandis que l'électrile, dont les coussins sont chargés, s'écoule dans le sol par les chaînes.

On construit toutefois des machines dans lesquelles l'électrile qui s'accumule sur les coussins est recueilli sur un conducteur isolé. Une de ces machines, inventée par Nairne, est formée d'un fort cylindre de verre mobile, frotté dans le sens de sa longueur par un seul coussin ; le conducteur isolé placé près du coussin recueille l'électrile, tandis que celui qui lui est opposé prend l'éthérile du verre. Cette machine, donnant à la fois les deux électricités sur deux conducteurs isolés et séparés, est très-précieuse pour l'étude.

Les physiiciens les plus éminents, et les autres après eux, prétendent que les conducteurs de la machine électrique ne sont pas chargés directement par le plateau, qu'au contraire le plateau chargé d'électricité positive, agissant par influence sur l'électricité naturelle des conducteurs, en soutire et neutralise l'électricité négative, et met en évidence l'électricité positive qu'on y voit apparaître progressivement, et c'est dans ce but qu'ils recommandent de garnir de pointes les mâchoires des conducteurs ; mais cette théorie est évidemment erronée, ce qui le prouve c'est que les mâchoires des conducteurs peuvent être privées de leurs pointes et formées exclu-

sivement de petits cylindres arrondis par les bouts, propres à recueillir, mais impropres à écouler, et que l'électricité produite par un même nombre de tours du plateau dans les mêmes conditions, donne avec ces mâchoires au moins une charge égale à celle qu'on obtient de la machine ordinaire; donc les conducteurs se chargent directement. Dans l'examen que nous ferons des effets des pointes dans les phénomènes d'induction, nous démontrerons aussi qu'il est impossible d'obtenir par induction, avec ou sans pointes, une charge d'électricité semblable sur le corps soumis à l'influence.

Nous avons démontré, d'ailleurs, que la théorie de l'électricité dite naturelle, ou double et concentrée dans les corps, était fausse, et que les métaux servant de conducteurs aux machines contenaient en combinaison une seule électricité, l'électrile, mais que les électricités produites par le frottement ou par les influences, avaient leurs sources dans le fluide éthéré ambiant.

La machine électrique possède ordinairement, comme accessoires indispensables, un tabouret isolant dont les pieds sont en verre, un exciteur construit avec deux manches en verre, supportant deux branches en métal montées à charnières, qui s'écartent à volonté pour faire passer l'électricité d'un point à un autre; enfin un électromètre à cadran, formé d'une tige métallique portant un cadran sur lequel est une aiguille d'ivoire terminée par une balle de moelle de sureau. Cette aiguille, étant mobile dans le plan vertical, s'écarte de la tige lorsqu'elle est électrisée par elle, et indique par son écartement la puissance de la charge électrique.

#### EFFETS DES POINTES DANS L'INDUCTION.

##### Théorie du paratonnerre.

Dans l'examen que nous avons fait précédemment de la manière dont se distribue l'électricité sur les corps conducteurs isolés, nous avons reconnu qu'elle se porte en plus forte proportion sur les extrémités des corps allongés, sur les angles et surtout sur les pointes, où l'accumulation est telle, qu'il en résulte un écoulement d'électricité soit dans l'air, soit dans les corps voisins. Nous avons à examiner maintenant comment se comportent les corps conducteurs

armés de pointes lorsqu'ils sont soumis à l'influence d'un corps électrisé.

Prenons pour exemple l'influence du conducteur chargé d'une machine électrique. L'atmosphère électrique qui l'environne est évidente; à son approche, on sent sur la figure et sur les mains quelque chose qui voltige comme une toile d'araignée, les cheveux se dressent. Le conducteur étant chargé d'électricité vitrée, c'est l'électricité résineuse qui s'accumule sur les corps voisins; mais le corps humain a des formes arrondies, et la communication de notre électricité avec celle de la machine ne se fait que lentement et difficilement.

Il n'en sera plus de même si nous prenons à la main une tige métallique terminée en pointe, approchée à 20 ou 50 centimètres du conducteur isolé, l'électrile dont nous sommes chargé se portera sur cette pointe et s'élancera sans bruit à travers l'air sur le conducteur, jusqu'à ce que l'éthérile qu'il porte soit neutralisé, et la terre, avec laquelle nous communiquons, fournira la quantité qui sera nécessaire.

Lorsqu'au lieu de prendre la tige métallique avec la main, nous la tenons par un manche de verre isolant, que se passe-t-il? L'expérience démontre que la pointe présentée fournit encore un courant d'électrile continu, mais faible; c'est évidemment l'atmosphère électrique qui le fournit à la tige à mesure qu'elle se décharge. Dans tous les cas, tant que le conducteur reste chargé d'éthérile, la tige métallique est chargée d'électrile dans les conditions ordinaires, et si l'on vient à l'en éloigner, elle ne reste chargée d'aucune électricité.

En présence de cette expérience, qui démontre que les **corps** conducteurs portant des pointes à l'avant ne se chargent pas d'électricité semblable, il n'est plus possible de formuler la théorie de la machine électrique autrement que par la charge directe. La charge du conducteur par induction est donc un rêve qui s'évanouit devant un examen sérieux. On comprend du reste que dans l'expérience avec la tige isolée armée d'une pointe, il faut conserver la distance de 20 à 50 centimètres, à laquelle cette tige non isolée neutralise l'électricité de la machine, car à une moindre distance le conducteur lui lancerait des étincelles, et la chargerait nécessairement d'électricité semblable, étrangère à l'induction.

C'est en étudiant l'action des pointes sur les corps chargés d'électricité, que Franklin fit la découverte du paratonnerre ; mais ce grand physicien, croyant qu'il n'existait en réalité qu'un seul fluide électrique, le positif, dont la matière était nécessairement pénétrée, et dont le prétendu fluide négatif était l'absence, ne donna point la véritable explication de l'effet de cet appareil ingénieux. Raisonnant dans la pensée d'un seul fluide, il supposa que la tige du paratonnerre, soutirant par sa pointe l'électricité des nuages orageux, et l'écoulant au sein de la terre par son conducteur métallique, en annulait la puissance. Cette théorie est restée pour beaucoup de personnes la véritable. Arago s'en est servi dans sa notice sur la foudre, et les commissions officielles discutent toujours les conditions dans lesquelles on *soutire le tonnerre*.

L'électricité d'un nuage étant comparable à celle d'un conducteur isolé quelconque, nous pouvons cependant établir que le paratonnerre a pour effet ordinaire, non pas de soutirer et de conduire l'électricité du nuage dans la terre, mais de se charger par influence et de lancer par sa pointe, au sein du nuage orageux le plus proche, un torrent d'électricité différente, qui transforme en fluide neutre éthéré la plus forte partie de son électricité libre.

M. Pouillet, ainsi que d'autres physiciens modernes, explique parfaitement les effets d'influence d'un nuage chargé d'électricité sur les terrains, les arbres, les bâtiments, et sur le paratonnerre lui-même, mais en admettant que l'appareil lance au nuage par sa pointe l'électricité différente dont il se trouve chargé en sa présence ; il prétend qu'en même temps qu'il se fait dans la partie supérieure du paratonnerre un écoulement d'électricité négative, si celle du nuage est positive, il s'en fait une autre d'électricité positive par la partie inférieure en communication avec la terre humide ; de sorte qu'il n'y aurait, d'après cette théorie, que l'électricité propre de l'appareil qui serait décomposée et envoyée dans les deux directions. Nous avons vu que l'électricité propre du plateau de l'électrophore, avant la communication, était bien faible ; il en serait certainement de même pour celle de la tige et du conducteur du paratonnerre, et son véritable rôle n'est pas de produire, mais de puiser dans la terre l'électricité différente qui s'y accumule en présence d'un nuage orageux, et de la lancer dans sa direction par sa pointe. Nous en avons

obtenu la preuve en constatant, 1° que le conducteur d'un paratonnerre, en temps d'orage, est chargé d'une seule électricité dans toute son étendue, même dans les parties qui plongent dans le sol, et qu'elle est la même sur la tige et sur la pointe, où elle se perd; 2° que le courant va bien de la base au sommet, et non du sommet à la base, ou d'un point neutre moyen au sommet et à la base.

Il peut arriver, sans doute, qu'une tige de paratonnerre, se trouvant en communication avec un nuage orageux par contact, se charge directement de l'électricité qu'il porte et la conduise à la terre au lieu de porter dans le nuage l'électricité du sol, mais cet effet est nécessairement rare et accidentel. Avec le cerf-volant électrique, on soutire au contraire constamment l'électricité du nuage dans lequel on l'engage en raison de la proximité et de ce que le fil métallique qui le fait communiquer près de terre n'y peut puiser réellement l'électricité différente. Le paratonnerre, dont le conducteur est interrompu ou qui ne plonge pas suffisamment dans le sol humide, se trouve dans la condition du cerf-volant électrique, et présente des dangers qui ont été souvent signalés, justement parce qu'il fonctionne alors d'une manière inverse, c'est-à-dire en se chargeant de l'électricité du nuage au lieu de la neutraliser.

Il convient donc de rectifier non-seulement la théorie de Franklin qui enseigne que le paratonnerre soutire l'électricité des nuages, mais aussi la théorie plus moderne exposée par M. Pouillet; il ne suffit pas de se rapprocher de la vérité, il faut l'atteindre si la chose est possible.

La connaissance que le paratonnerre puise l'électricité qui le rend efficace à tout ce qui l'entoure, et principalement à la terre, peut conduire à perfectionner encore cet instrument protecteur. Ainsi le paratonnerre soustracteur de l'électricité des nuages, devrait être isolé du bâtiment qu'il protège; celui qui lance l'électricité à l'orage doit être en même temps en communication avec la terre et avec toutes les parties de l'édifice. C'est cette dernière condition que la pratique démontre comme essentielle.

Les deux corps impondérables dont nous étudions les propriétés, nous conduisent, on le voit, à la recherche d'actions qu'on supposait toutes physiques, et cependant qui sont bien aussi du domaine de l'électro-chimie, puisqu'il s'agit, dans l'étude du paratonnerre,

d'une manière de combiner les deux électricités pour les annuler l'une par l'autre.

BOUTEILLE DE LEYDE.

Un des appareils les plus usités pour conserver et transporter l'électricité est celui qu'on nomme bouteille de Leyde. On le construit ordinairement avec un flacon cylindrique à petit goulot, qu'on revêt en dehors d'une feuille d'or ou d'étain collée jusqu'aux trois quarts de sa hauteur ; le dernier quart et le goulot se couvrent d'un vernis isolant à la gomme laque ; à l'intérieur, on introduit des feuilles de clinquant froissées, et enfin dans le goulot, on mastique une tige métallique en laiton, qui plonge dans le clinquant à l'intérieur, et forme à l'extérieur une espèce de crochet qui se termine par une petite boule qu'on nomme le bouton.

Lorsqu'on veut charger la bouteille, on la prend avec la main nue par la partie reconverte d'or ou d'étain, et l'on présente le bouton au conducteur de la machine en action, en l'approchant jusqu'à ce qu'on voie, par une suite d'étincelles très-vives, que la communication a lieu. Lorsque les étincelles diminuent, elle est chargée. On la retire alors, et on la pose sur un isoloir.

La charge de cette bouteille est double : à l'intérieur il y a tout l'éthérile pris au conducteur, et à l'extérieur, l'armature d'or ou d'étain est chargée d'électrile. Cette dernière électricité, remarquons-le bien, venant de la terre, s'est déposée là en passant par la main à mesure que la première s'accumulait sur le clinquant, et elle y est retenue par son affinité ou sa tendance à la combinaison chimique. Le verre ne met point obstacle à cette attraction des deux fluides, mais n'étant pas conducteur il s'oppose à leur union. Tout autre bon conducteur que la main, touchant au sol, aurait également amené l'électrile. La bouteille isolée ne se charge que très-faiblement. C'est au fluide qui vient de la terre qu'on doit la concentration du fluide qui vient de la machine, par suite de l'annulation réciproque des propriétés de ces deux électricités qui se trouvent fixées des deux côtés du verre qui les sépare.

On démontre très-ingénieusement comment les deux électricités sont fixées dans la bouteille de Leyde, en donnant à cette dernière des armatures intérieures et extérieures pouvant s'enlever à volonté.

Ainsi, l'armature extérieure étant représentée par un vase conique en fer-blanc reçoit intérieurement un vase de verre de même forme, et celui-ci, dans sa capacité, une bouteille en fer-blanc s'adaptant exactement, et portant en tête la tige recourbée à bouton; et cet appareil étant chargé comme on le fait pour la bouteille de Leyde ordinaire, on enlève l'armature intérieure de fer-blanc avec une tige de verre; ensuite l'armature métallique extérieure, et l'on constate que ces deux vases ne sont pas chargés d'électricité. Les deux électricités sont donc restées en dedans et en dehors du vase en verre, sur lequel elles s'attirent mutuellement à travers sa substance. On le prouve en remettant les armatures en place, car l'appareil donne alors, en réunissant les deux armatures par un conducteur, une décharge très-sensible des deux électricités, ainsi que les autres effets de la bouteille de Leyde.

Les proportions des électricités en présence sont nécessairement équivalentes dans la charge de la bouteille; cependant, à cause de la disposition de l'appareil, on peut tirer tour à tour de la bouteille isolée des étincelles venant du bouton, et d'autres venant de l'armature extérieure.

Lorsqu'on veut décharger la bouteille sur un conducteur quelconque, avant de présenter le bouton, il faut encore la prendre avec la main ou la faire communiquer au sol, afin de permettre à la charge de l'armature de s'écouler en même temps que la charge intérieure, autrement l'effet serait presque nul. Pour décharger une bouteille sans en faire usage, on prend un conducteur métallique courbé en arc, qu'on pose sur l'armature d'abord par un bout, puis l'autre sur le bouton, et la décharge est subitement opérée sans qu'il reste rien de part ni d'autre. C'est ce qui démontre bien l'équivalence des deux charges.

On reconnaît, d'ailleurs, que les charges électriques sont équivalentes quand, séparées par du verre, une couche de gomme laque, etc., elles ne manifestent pas d'actions attractives sur les corps légers qui les avoisinent, l'attraction mutuelle absorbant dans ce cas la somme entière de leurs affinités; il n'y a donc pas d'atmosphère électrique de produite, car l'attraction des corps légers en serait la conséquence. On appelle les électricités devenues sans action sur les corps par suite d'un rapprochement qui absorbe leurs affinités,

des électricités dissimulées. Celles de la bouteille de Leyde sont dans ce cas.

Au moyen de la bouteille de Leyde chargée, on fait diverses expériences curieuses. Pour avoir un carillon en mouvement au moyen de l'électricité, on place deux timbres dont l'un communique avec l'intérieur de la bouteille, et l'autre avec l'armature extérieure; puis entre les deux une petite balle de métal suspendue à un fil isolant. Si alors on envoie cette balle sur l'un des timbres, elle en prend l'électricité, et, s'en éloignant aussitôt, se rejette sur l'autre timbre, change d'électricité et repart; de sorte qu'il en résulte une suite d'oscillations rapides qui font résonner les timbres. Nous avons expliqué cet éloignement subit des corps chargés d'électricités semblables, qu'on a pris jusqu'ici pour une répulsion.

Les figures de Leictenberg, qui constituent une autre expérience, servent à indiquer une différence essentielle entre les deux électricités. Sur un gâteau de résine bien sec, on trace des caractères avec le bouton de la bouteille de Leyde qui se trouve chargé d'éthérile, puis d'autres avec l'armature chargée d'électrile, et ensuite on lance dessus, avec un soufflet, une poudre impalpable de soufre et minium. A l'instant, les caractères tracés avec l'éthérile apparaissent en jaune, et ceux de l'électrile en rouge. Il est, du reste, facile de reconnaître que le soufre n'agit que sur l'éthérile, et le minium que sur l'électrile. Pour cela on trace les figures sur des gâteaux différents, et l'on jette les poudres l'une après l'autre. Nous verrons plus tard que le soufre est un corps mixte oxique, tandis que le minium est un oxyde basique, et pour faire comprendre pourquoi le premier n'a d'action que sur l'éthérile et le second sur l'électrile, il suffit de rappeler que les combinaisons chimiques n'ont lieu qu'entre les corps de genres différents.

En mettant en rapport, à une faible distance, deux conducteurs armés de pointes, dont l'un communique avec l'intérieur de la bouteille et l'autre avec la partie extérieure recouverte de métal, on obtient des décharges capables de percer certains corps. C'est ainsi qu'on perce une carte ou un morceau de verre interposé entre les deux pointes au moment où l'on opère la décharge. Cette expérience prouve la violence du choc des deux corps impondérables au moment où ils se rejoignent en vertu de leurs affinités. La puissance de ce choc



est d'ailleurs rendue bien autrement évidente dans la nature par la foudre, qui brise et détruit des corps qu'aucune force humaine ne pourrait ébranler qu'avec le temps.

Avec la bouteille de Leyde, on démontre encore la vitesse extrême avec laquelle les deux électricités se transmettent à travers les métaux. L'armature extérieure de la bouteille est mise en communication avec le sol au moyen d'une chaîne, et l'on touche ensuite avec le bouton un fil métallique isolé, long de 10 à 20 kilomètres se perdant dans la terre, et, malgré la distance, l'électricité paraît arriver au moment même où on la fait partir. M. Pouillet estime que l'électricité, dans certains cas, se transmet dix mille fois plus vite que la lumière. Quelques physiciens prétendent que l'électricité écoulée dans le sol par la chaîne au moment de la décharge de la bouteille, suit la même direction que celle du fil, et va se réunir à la première à l'endroit où celle-ci cesse d'être isolée; mais rien ne démontre cette proposition. La terre est par elle-même riche en électricité des deux genres, puisqu'elle est pénétrée par le fluide neutre éthéré ainsi que son atmosphère, et c'est cette source commune qui fournit la charge recevant à son arrivée l'électricité du fil, tandis que celle de l'armature est neutralisée à peu de distance de l'endroit où la chaîne touche le sol. Lorsqu'on tient la bouteille de Leyde d'une main, il faut éviter de toucher le bouton avec l'autre main, car la commotion qu'on éprouverait par la combinaison subite des deux électricités à travers les membres pourrait être dangereuse si la bouteille était fortement chargée. Il en est de même d'une suite de personnes se donnant la main, dont la première tient la bouteille par le fond, tandis que la dernière touche le bouton. Lorsque la charge est faible on éprouve seulement un choc.

On appelle batterie électrique la réunion de plusieurs bouteilles de Leyde dont les fonds reposent sur une lame de métal, tandis que les conducteurs de l'électricité intérieure sont également reliés entre eux par un conducteur rayonné. On peut décharger une batterie par parties ou d'un seul coup comme la bouteille, mais en redoublant de précaution pour éviter le choc, qui acquiert ainsi une grande puissance.

Les lames de métal, sur lesquelles reposent les jarres ou bouteilles, communiquent par une chaîne à une première partie de l'excitateur;

la seconde partie, qui n'est séparée de la première que par un support isolant, porte également une chaîne se terminant par un conducteur mobile terminé en boule et supporté par des poignées de verre.

Lorsqu'on veut soumettre un corps au choc des deux électricités, on le place sur le support isolant, entre les deux branches de l'excitateur, puis on porte le conducteur mobile par les deux manches de verre sur la boule centrale de la batterie, l'étincelle part, et les deux fluides, parcourant en même temps les deux branches de l'excitateur, s'unissent principalement sur le corps qu'on lui a donné pour intermédiaire.

Un fil de fer, placé entre les deux parties de l'excitateur, rougit par une décharge ordinaire, se fond par une plus forte, et se volatilise même avec une très-forte batterie. Une lame d'étain est facilement volatilisée, et donne un oxyde flottant dans l'air comme des toiles d'araignées.

Une forte décharge en passant dans les liquides donne l'étincelle brillante comme dans l'air; elle les projette hors des vases qui les renferment, et enflamme ceux qui en sont susceptibles. Il en est de même des gaz qui, lors du choc électrique, prennent une expansion si grande, qu'on a pu, par ce moyen, lancer des projectiles.

Les électricités développées par les actions mécaniques exercent aussi des effets chimiques : la décharge d'une batterie par des conducteurs convenablement disposés décompose l'eau en ses deux éléments; mais ce n'est point à cette source qu'on puise ordinairement pour les actions chimiques, on préfère celles qui sont produites par la pile en courants continus.

#### ÉLECTRICITÉ DYNAMIQUE, OU PRODUITE PAR DOUBLES COURANTS.

En recherchant précédemment les propriétés chimiques des deux électricités, nous avons établi que ces deux corps impondérables, constituant par leurs combinaisons aux éléments pondérables les corps comburants et les corps combustibles, formaient par leur union immédiate, dans l'acte de la combustion ordinaire, du calorique et de la lumière, tandis que la même action chimique, ayant lieu dans l'appareil qui constitue la pile voltaïque, donnait les deux

électricités à l'état de courants marchant l'un vers l'autre par des conducteurs convenablement disposés.

Nous ne reviendrons pas sur ces explications, qui font l'objet du premier mémoire de notre introduction et qui comprennent l'exposé des propriétés chimiques des deux électricités; la distinction des corps simples réels pondérables et impondérables, se divisant en deux genres bien tranchés, les corps simples oxiques comprenant l'électrile et les basiques l'éthérile; la démonstration de la véritable nature des corps composés mixtes, comburants et combustibles, pris jusqu'ici pour les corps simples; la théorie chimique de la combustion, et la théorie des décompositions par les deux courants de la pile, dans lesquels les rôles des deux électricités sont clairement établis; enfin la théorie de la pile voltaïque telle qu'elle nous apparaît dans toute sa simplicité. C'est à ce point seulement que nous allons reprendre l'étude des électricités dynamiques, ou de l'éthérile et de l'électrile sortant à l'état de courants de leurs combinaisons chimiques.

Le premier appareil producteur des deux courants électriques qu'on doit au génie de Volta, a été nommé pile à colonne; cette pile se compose de disques de cuivre et de zinc de cinq à six centimètres de diamètre, et de rondelles de drap mouillé ou de carton, disposées en colonne sur un plateau de verre suffisamment grand, avec quatre tiges de verre implantées dans son pourtour pour la maintenir. Cette colonne est formée en posant alternativement les uns au dessus des autres, un disque de cuivre, un disque de zinc, puis une rondelle de drap ou de carton humecté, et recommençant à suivre le même ordre jusqu'à l'entier achèvement. La réunion du disque de cuivre au disque de zinc est ici considérée comme formant le couple producteur d'électricité, et la rondelle de drap n'opérant que la séparation des couples, la colonne doit finir par un disque de zinc quand elle a commencé par un disque de cuivre.

Aussitôt que la colonne est établie dans ces conditions, on trouve que le cuivre de la base est chargé d'électricité négative, et le zinc extrême d'électricité positive; et si l'on attache des fils métalliques à ces deux disques, appelés les pôles négatifs et positifs de la pile, et qu'on en rapproche les extrémités, il part une suite d'étincelles par la réunion, à travers l'air, des deux électricités. Si la pile était construite dans

l'ordre inverse, c'est-à-dire en formant la base par le zinc et finissant par le cuivre, l'effet serait le même, mais on trouverait le pôle positif sur le zinc inférieur, et le pôle négatif sur le cuivre du sommet. En substituant de l'eau salée ou acidulée à l'eau pure qui sert à humecter les rondelles de drap, la production des électricités aux deux pôles est beaucoup plus forte.

La construction de cette pile a été faite dans la pensée que la production de l'électricité devait avoir lieu par le contact des deux métaux ; mais il est évident pour nous que la réunion immédiate du cuivre au zinc ne constitue pas le couple véritable, et que ce couple n'est réellement constitué que par le zinc et le cuivre séparés par la rondelle de drap humide, c'est-à-dire que le premier couple productif des deux électricités est formé dans la pile à colonne, établie comme nous l'avons expliqué dans l'ordre, cuivre, zinc, drap, cuivre, zinc, etc., par le premier zinc et le second cuivre mis en rapport par le premier drap ; le second couple par le deuxième zinc et le troisième cuivre avec le deuxième drap, etc. ; les rondelles de drap, au lieu de séparer les couples, leur servent de centre ; les liquides dont elles sont humectées opèrent l'action chimique, le zinc attaqué laisse écouler son électrolyte, l'acide du liquide abandonne au cuivre son électrolyte, et il en est de même de la base au sommet. Les disques cuivre et zinc de la base et du sommet, dans la pile de Volta, sont alors inutiles, et c'est par cette raison qu'on trouve le pôle positif sur le zinc et le négatif sur le cuivre, contrairement à toute théorie de la pile bien établie. Il serait donc plus rationnel de construire la pile à colonne en commençant par un disque de cuivre, une rondelle de drap, puis un disque de zinc, et suivant le même ordre jusqu'au sommet, on aurait ainsi naturellement le pôle positif sur le cuivre de la base et le pôle négatif sur le zinc du sommet.

La pile à colonne, formée de vingt à trente éléments, peut non-seulement échauffer un fil métallique fin et donner des secousses lorsque l'on tient dans chaque main les fils de ses pôles, mais elle opère aussi des effets chimiques, et c'est par son action que l'eau fut décomposée pour la première fois, le 30 avril 1800, par Carlisle et Nicholson. Toutefois, on a cessé d'en faire usage depuis longtemps, et elle ne figure dans les laboratoires que comme un objet historique.

La pile à auge qui lui succéda fut construite dans le but de

remplacer les rondelles de drap par des couches liquides, et prit la forme horizontale; les éléments cuivre et zinc, en plaques rectangulaires, furent encore accolés deux à deux et en contact, et leurs bords étant cimentés dans des rainures sur les parois d'une auge en bois, elles formèrent des cellules dans lesquelles on versait de l'eau acidulée par l'acide sulfurique dont l'action déterminait la production des courants électriques aux deux pôles, lorsque les fils métalliques, partant du premier cuivre et du dernier zinc, formaient un circuit fermé.

Dans cette disposition, les plaques zinc et cuivre accolées ne forment pas encore le couple, mais, comme dans la pile à colonne, ce sont les deux éléments droite et gauche de deux couples voisins. Aussi, les deux plaques extrêmes de cette pile étant supprimées, les courants restent les mêmes, et le pôle négatif qui se trouvait sur le cuivre passe au zinc voisin, tandis que le pôle positif du zinc tombe sur le cuivre qui lui était accolé. Cette inutilité des deux plaques extrêmes prouve que le couple réel est formé par les deux métaux qui sont séparés par le liquide.

Les physiciens anglais perfectionnèrent encore cette pile en donnant à l'auge des cloisons contenant l'eau acidulée dans leurs intervalles, ordinairement au nombre de dix, dans lesquelles on plongeait tout à coup les dix couples cuivre et zinc, disposés sur un châssis en verre ou en bois verni qui permettait de les manœuvrer tous à la fois. Dans cette pile, enfin, on reconnut l'inutilité du contact du zinc et du cuivre d'un même couple, et la soudure fut remplacée par un conducteur reliant le zinc d'un couple au cuivre du suivant, et, par cette nouvelle disposition, le premier zinc devint invariablement le siège du pôle négatif, et le cuivre celui du pôle positif.

Vollaston, qui donna son nom à cette pile, remplaça les auges en bois par des vases en verre ou en porcelaine disposés à la suite les uns des autres, et, reconnaissant par l'expérience que l'effet était augmenté en donnant au cuivre un développement plus grand, il entoura la plaque de zinc d'une plaque de cuivre à laquelle il donna assez d'étendue pour n'avoir entre elles aucun contact.

La question de savoir pourquoi cette disposition était plus favorable au développement de l'électricité n'a pas été complètement résolue jusqu'ici, mais avec la théorie de la pile telle que nous l'avons exposée

elle peut l'être facilement. Lorsque deux plaques droites, zinc et cuivre, sont plongées ensemble dans un vase rempli d'eau acidulée, à peu de distance l'une de l'autre, le circuit des fils métalliques aboutissant aux deux pôles étant fermé, le zinc seul prend part à l'action chimique, tandis que le cuivre devient un simple conducteur qui recueille l'éthérile abandonné par l'acide s'unissant à l'oxyde de zinc qui vient de se former; mais, comme la plaque de zinc est attaquée sur les deux faces, il s'ensuit que la plaque de cuivre, qui est en regard d'une face seulement, ne peut recevoir que la portion d'éthérile produite de ce côté, tandis que celle qui se développe au revers n'est pas recueillie; et, comme cet éthérile non recueilli s'accumule dans le voisinage du zinc chargé de l'électrile qu'il engendre, il y a des combinaisons partielles des deux fluides. Lorsqu'au contraire la plaque de cuivre entoure celle de zinc, tout l'éthérile produit est recueilli et tout l'électrile s'écoule par le zinc, ce qui doit presque doubler la puissance des piles, ainsi que l'ont remarqué Wollaston et Berzélius.

Ce dernier physicien construisait ses piles d'après le même principe, en transformant la feuille de cuivre en un vase dans lequel il suspendait la feuille de zinc sans contact direct au milieu de l'eau acidulée. Les piles formées par la réunion d'un grand nombre de ces éléments, lui donnèrent des effets puissants, mais quelques difficultés dans la manipulation en arrêtaient l'usage.

La pile en hélice que M. Pouillet construisit à la Faculté des sciences de Paris dérive aussi de celle de Wollaston; elle est formée de deux bandes de feuilles métalliques, l'une de zinc, l'autre de cuivre, enroulées sur un cylindre de bois, mais séparées par deux bandes de bouts de lisière de drap, reliés entre eux par des fils. Cette disposition permet de donner aux éléments d'un couple chacun cinq ou six mètres carrés de surface; et vingt de ces couples réunis forment une batterie très-puissante, avec laquelle on peut chauffer et liquéfier instantanément les métaux, même sous un certain volume.

#### Piles à force constante.

Les piles construites d'après les principes que nous venons d'expliquer ne laissent rien à désirer sous le rapport de la puissance,

mais il n'en est pas de même pour la régularité et la durée des effets; après quinze ou vingt minutes d'action elles éprouvent généralement un ralentissement subit, par suite de la décomposition du liquide dans les auges, ou des dépôts qui s'opèrent sur les plaques et qui en altèrent les propriétés. Pour obvier à ces inconvénients, on a imaginé de faire des piles dans lesquelles le zinc est amalgamé, c'est-à-dire recouvert d'une couche de mercure; ce qui s'obtient en versant tout à la fois sur la plaque bien découpée du mercure et de l'acide sulfurique étendu de vingt fois son volume d'eau. Les plaques ainsi préparées ont l'avantage de n'être point attaquées tant que le circuit n'est point établi entre les pôles de la pile, et par conséquent de ne point s'user en pure perte; la couche de mercure, par son interposition, les préserve également des dépôts d'oxydes et autres, et conserve à l'action chimique une force toujours à peu près égale. Pour préserver également d'altération les cuivres de ces piles, on les fait plonger dans un liquide particulier, ne communiquant avec l'acide étendu qui réagit sur le zinc, que par les pores d'un diaphragme en vessie, en toile forte, en bois mince et poreux, ou en terre dégloutie.

Pile de Daniell.

Pour former un élément de cette pile, on dispose ordinairement, dans un bocal ouvert et sans col, un cylindre creux en cuivre, ouvert aux deux bouts, puis un vase en porcelaine dégloutie ou en bois de tilleul dans le centre; ce dernier vase contient un cylindre plein en zinc amalgamé, communiquant métalliquement avec le cuivre d'un couple voisin. Deux liquides sont employés pour mettre la pile en activité, savoir: de l'acide sulfurique étendu d'eau, ou simplement de l'eau salée, que l'on verse dans le vase poreux qui contient le zinc, et une solution saturée de sulfate de cuivre, dont on remplit la portion du bocal dans lequel se trouve le cylindre de cuivre. Huit à dix éléments réunis forment une pile assez puissante, soit qu'on réunisse les pôles de même nom pour avoir des quantités d'électricité plus considérables avec la même tension, soit qu'on joigne les pôles de noms différents pour obtenir des tensions plus fortes avec la même somme d'électricité.

Ces deux manières de réunir les pôles de la pile ont été surtout

étudiées par le physicien Peltier, qui en a expliqué clairement les résultats. Il y a dans la pile une perte plus ou moins grande de l'électricité produite par suite de la réunion des deux électricités au sein même des auges, et cette perte est grande surtout quand il y a réunion des pôles de noms différents, mais cette réunion des électricités des couples intermédiaires a pour effet d'isoler les deux couples extrêmes, et leur permet d'émettre leurs produits avec une grande énergie ; et ce mode convient quand il y a, comme dans les décompositions chimiques, des fils fins pour conducteurs et rapprochement des pôles sans contact immédiat. Lorsqu'au contraire les pôles de même nom sont réunis tous les couples participent à la production, mais il faut aux électricités produites des fils suffisamment gros et le circuit métallique sans interruption ; car au moindre obstacle les éléments différents de chaque couple se déchargent l'un sur l'autre dans toute l'étendue de la pile. C'est pourquoi ce dernier mode de réunion des couples est surtout adopté lorsqu'on veut produire de la chaleur, fondre, oxyder et volatiliser les métaux.

Piles de Grove et de Bunzen.

M. Grove, l'inventeur de la pile à gaz dont nous avons parlé en traitant de la théorie de la pile (p. 25), a aussi donné son nom à une pile à courants constants fort appréciée. Cette pile est à deux liquides comme la précédente, le zinc est amalgamé et plonge dans l'acide sulfurique dilué que renferme une cellule en verre ou en porcelaine vernie de forme rectangulaire ; la feuille de zinc est contournée en cylindre et représente un second vase qui reçoit dans son centre une cellule en terre poreuse remplie par de l'acide nitrique. Ce qui distingue cette pile c'est que le second métal du couple n'est pas du cuivre, mais une lame de platine qui plonge dans le vase central et communique par un appendice à la lame de zinc d'une cellule voisine.

L'action de l'acide sulfurique sur le zinc, en opérant la décomposition de l'eau, donne un courant d'hydrogène qui se porte sur la lame de platine, en même temps que l'éthérile de l'acide, mais rencontrant l'acide nitrique qu'il transforme en acide nitreux il est arrêté avant d'y parvenir, et comme le sulfate de zinc ne traverse



pas le vase en terre il en résulte que la lame de platine reste nette et que la pile fonctionne longtemps avec toute son énergie.

La pile de Bunzen, telle qu'on l'établit maintenant, ne diffère de celle de Grove que parce qu'on remplace la lame de platine qui plonge dans l'acide du vase central par un prisme ou cylindre de charbon conducteur, qu'on obtient en taillant à la scie certaines incrustations des cornues à gaz. Un élément se compose donc : 1° d'un bocal en verre à fond plat et à col très-ouvert; 2° d'une feuille épaisse de zinc amalgamé roulée en cylindre, portant une lame de cuivre soudée sur son bord supérieur; 3° d'un vase poreux cylindrique, en porcelaine dégourdie; 4° d'un prisme ou cylindre de charbon conducteur au point de centre. L'acide sulfurique étendu se verse dans le bocal de verre, et l'acide nitrique dans le vase poreux central. La pile se monte en plaçant les bocaux les uns près des autres, dans un ordre régulier, et en les réunissant par les appendices conducteurs au moyen de pinces à vis. La réunion de l'appendice du zinc s'opère encore mieux en soudant à son extrémité supérieure un bouchon métallique qui s'adapte dans une ouverture pratiquée sur le cylindre de charbon, c'est le moyen employé par M. Delenil. L'appendice du premier zinc et celui qu'on donne au dernier charbon reçoivent les fils conducteurs, ordinairement en laiton recouverts de soie, qui permettent de rapprocher les deux pôles de la pile sur le point où les deux courants doivent agir.

Cette pile est un peu moins énergique que celle de Grove; mais par la substitution du charbon au platine elle coûte beaucoup moins à établir; son usage est maintenant général pour toutes les opérations dans lesquelles les électricités doivent agir avec énergie.

Nous ne décrirons point ici les appareils à faible tension imaginés par M. Becquerel, pour la réduction de certains métaux, et la formation artificielle de certains composés cristallisés jusqu'alors fournis par la nature seule; mais nous les ferons connaître lorsque nous aurons l'occasion d'indiquer leur emploi.

#### EFFETS CHIMIQUES DE L'ÉLECTRICITÉ VOLTAÏQUE.

Cette question des effets chimiques de la pile, si nous voulions la traiter à fond, comprendrait le traité d'électro-chimie tout entier; nous devons donc nous borner ici à quelques considérations.

C'est à l'action des deux courants de la pile dirigés sur des composés inattaquables par les moyens ordinaires qu'on doit la découverte de beaucoup de corps simples dont l'existence était à peine soupçonnée jusque-là; c'est ainsi que H. Davy, au commencement de ce siècle, prouva que les terres et les alcalis sont des oxydes métalliques; en isolant plusieurs des métaux qui leur servent de base, tels que le sodium et le potassium.

Ce moyen de réduction des corps composés étant également applicable aux sels, aux acides et aux composés définis de toute nature, a donné lieu, depuis Davy, aux travaux les plus variés et aux découvertes les plus intéressantes, et les appareils servant à l'application des deux courants ont nécessairement changé de forme suivant la nature des substances et le but qu'on se proposait. Nous nous bornerons donc ici à indiquer comme exemples quelques-unes des opérations les plus simples et les plus usuelles, nous réservant de donner les autres en traitant des corps qu'elles servent à obtenir.

#### Décomposition de l'eau par la pile.

L'appareil servant à la décomposition de l'eau en gaz oxygène et gaz hydrogène par les deux courants de la pile, a été décrit dans le premier mémoire de l'introduction; nous avons montré cet appareil en relation avec une pile de Bunzen de deux éléments, et nous renvoyons pour les explications et la théorie qui en découle aux pages 44 et suivantes.

#### Décomposition des oxydes et des sels par la pile.

Lorsqu'on veut soumettre un oxyde métallique à l'action de la pile on le met en contact avec les deux pôles, et s'il peut être décomposé on voit bientôt apparaître le métal au pôle négatif, tandis que l'oxygène se dégage à l'état de gaz au pôle positif. Il n'y a que les oxydes terreux qui résistent à cette action.

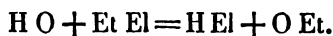
Les métaux qui peuvent s'amalgamer sont obtenus plus facilement en déposant du mercure au pôle négatif dans une petite coupelle faite avec l'oxyde à décomposer, humecté d'eau et mis en pâte; cette coupelle dans laquelle plonge le fil du pôle négatif est mise sur une plaque de cuivre communiquant avec le pôle positif de la pile, et l'on obtient un amalgame, qu'il suffit de distiller ensuite pour avoir le métal réduit.

Tous les sels peuvent être décomposés par l'action de la pile lorsqu'ils sont dissous ou simplement humectés; mais pour qu'il y ait réduction des composés en leurs éléments, il faut une action puissante. Ordinairement on obtient seulement la séparation des acides et des oxydes; l'acide se rend au pôle positif et l'oxyde au pôle négatif. Il arrive souvent aussi que l'oxyde seul étant décomposé, le métal vient au pôle négatif, tandis que son oxygène se rend avec l'acide au pôle positif.

Les appareils servant à la décomposition des sels varient suivant le but qu'on se propose d'atteindre. Lorsqu'il s'agit de mettre en évidence la présence des acides et des alcalis aux pôles positifs et négatifs de la pile, on peut employer un tube en U, contenant un sel neutre en dissolution et du sirop de violette, dans lequel les deux pôles occupent chacun leur branche; en très-peu d'instantes on voit rougir le liquide du pôle positif et verdir celui du pôle négatif.

Nous décrirons les divers appareils servant à la décomposition des oxydes et des sels par la pile, à mesure que nous en aurons l'occasion.

La théorie des décompositions des oxydes, des acides et des sels par la pile est la même que celle de la décomposition de l'eau que nous avons établie pages 44 et suivantes de l'introduction. En effet dans la décomposition de l'eau, l'action des deux courants s'exerce sur un corps formé par l'union de l'oxygène à l'hydrogène en vertu de leurs affinités propres; le corps oxique étant sollicité à une nouvelle union par l'éthérile, tandis que l'hydrogène, le corps basique, est sollicité par l'électrile, il en résulte que les deux corps pondérables se séparent pour former, par une nouvelle combinaison, du gaz oxygène au pôle positif et du gaz hydrogène au pôle négatif, deux corps composés neutres, résultats de l'union nouvelle des quatre éléments, ainsi qu'on l'établit dans l'équivalence suivante :



Chaque atome d'électrile El et d'éthérile Et, arrivant en même temps par les pôles positifs et négatifs de la pile, décomposent donc un atome d'eau H O pour former un atome de gaz hydrogène H El et un atome de gaz oxygène O Et.

Les oxydes et les acides sont aussi formés par des corps simples

oxiques et basiques unis en vertu de leurs affinités propres, mais avec prédominance de l'élément basique dans l'oxyde et de l'élément oxique dans l'acide, et l'action des deux courants a également pour effet de désunir ces corps binaires pour en former deux composés nouveaux également mixtes. Ainsi un atome d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}^2 \text{O}$  Et est décomposé par la présence de Et, El, et donne deux atomes du cuivre métal  $\text{Cu}^2 \text{El}^2$  et un atome de gaz oxygène  $\text{O}$  Et.

L'acide sulfureux  $\text{S O}^2$  Et en présence de Et El donne  $\text{S El}^2$ , un atome de soufre, et  $\text{O}^2 \text{Et}^2$ , deux atomes de gaz oxygène.

Un sel étant formé par l'union d'un oxyde à un acide, soit  $\text{Cu}^2 \text{O}$  Et un atome d'oxyde de cuivre, et  $\text{S O}^2$  Et un atome d'acide sulfureux, il en résultera, après l'élimination d'un atome de calorique formé par l'union de Et El, un sulfite neutre  $\text{S O}^2 \text{Cu}^2 \text{O}$ , et lorsque cet atome de sulfite de cuivre sera soumis à l'action simultanée de Et, El, il y aura, soit la séparation simple de l'oxyde et de l'acide, le premier se rendant au pôle négatif où il devient  $\text{Cu}^2 \text{O}$  El, et le second au pôle positif où il se reconstitue acide parfait  $\text{S O}^2$  Et; ou bien l'acide et l'oxyde seront eux-mêmes décomposés et donneront leurs éléments aux états mixtes comburants et combustibles, comme nous venons de l'expliquer ci-dessus, c'est-à-dire du gaz oxygène, du soufre et du cuivre métallique.

En réalité, les deux électricités de la pile ne réduisent donc pas les oxydes, les acides ou les sels en leurs éléments; mais en formant des combinaisons avec les éléments de ces composés, ils les détruisent et les transforment en composés mixtes, qui ont été considérés par erreur comme des véritables corps simples.

La supposition généralement admise jusqu'ici, que l'électricité de la pile agit par une force physique qui sépare les éléments des composés qui se trouvent sur son passage, et que les corps obtenus par son action avec les qualités constantes de corps comburants et combustibles sont les véritables éléments simples, doit tomber évidemment devant un examen sérieux et les explications claires et précises que nous venons d'exposer. Nous croyons d'ailleurs que l'étude des corps pondérables simples et mixtes que nous allons entreprendre éclairera encore les questions que nous avons soulevées jusqu'ici.

## CORPS SIMPLES OXIQUES PONDÉRABLES

### OXYGÈNE.

Atome :  $O=400$  et 2 volumes. -

L'oxygène est l'un des corps les plus essentiels et les plus répandus dans la nature. Son affinité oxique est puissante, aussi le trouve-t-on uni dans l'eau, dans l'air, et dans la croûte brûlée qui forme la partie extérieure de notre globe avec la plus grande partie des corps simples du genre basique.

L'oxygène est un des quatre éléments qui constituent les substances végétales et animales; les autres sont l'azote, le carbone et l'hydrogène. L'azote étant un corps oxique, il s'ensuit que de ces quatre éléments deux appartiennent au genre oxique et deux au basique.

Le gaz oxygène qu'on rencontre dans l'air en mélange avec le gaz azote est un produit de l'union chimique de l'éthérile à l'oxygène, et c'est à cette combinaison qu'il doit sa neutralité et l'état gazeux sous lequel nous le connaissons. Jusqu'ici tous les chimistes ont confondu cet état de combinaison mixte de l'oxygène avec l'état simple, et c'est une grave erreur qu'il importe de détruire, attendu qu'elle est commune aux autres corps simples, et que sans cette distinction il n'y a pas de progrès possibles en chimie.

L'oxygène, corps simple, se combine aux corps basiques métalliques dans trois proportions principales. Dans la première un atome d'oxygène est combiné à deux atomes basiques <sup>1</sup> et forme ainsi le premier oxyde de la plupart des métaux; dans la seconde combinaison trois atomes d'oxygène sont combinés à quatre atomes basiques et donnent les sesqui-oxydes. Ces deux genres d'oxydes sont basiques en proportion de la prédominance des atomes basiques.

<sup>1</sup> Nous avons démontré dans le troisième mémoire de l'introduction, que les atomes ou équivalents des métaux étaient pris une fois trop forts, et c'est de l'atome réel que nous parlons ici; pour nous 1 atome basique sature juste 1 atome oxique; c'est là le principe.

Dans la troisième combinaison deux atomes d'oxygène se combinent à deux atomes basiques, et le produit de cette union est neutre en raison de la saturation parfaite des affinités. Dans sa combinaison aux métalloïdes, ordinairement deux atomes d'oxygène se combinent à un seul atome basique, et par l'affinité oxique de l'oxygène qui prédomine il y a formation d'un acide.

L'oxygène ne pouvant être obtenu à l'état simple, attendu que ce corps s'empare aussitôt sa préparation de l'éthérile du fluide neutre ambiant, ne peut être apprécié dans ses propriétés qu'en le comparant aux corps composés dans lesquels il prédomine. Ainsi tous les oxacides puissants détruisent les matières végétales et animales par leur avidité pour le gaz hydrogène et l'eau qu'elles contiennent; ils ont tous un goût analogue que nous appelons l'acidité, et rougissent les couleurs bleues végétales; nous en concluons que ce sont là des caractères propres à l'oxygène: qu'alors, à l'état de liberté, il doit décolorer et détruire les substances végétales par suite de son affinité oxique très-puissante.

L'oxygène prend dans ses combinaisons les états solides, liquides et gazeux; mais nous ignorons l'état qu'il prendrait en liberté à la température ordinaire s'il restait simple. Considéré au moment où il est chassé d'une combinaison, on a remarqué qu'il formait des unions que le gaz oxygène ne peut former, et on lui a donné le nom de *gaz oxygène naissant*, sans se rendre compte de la différence qui pouvait exister entre un gaz naissant et un gaz déjà obtenu. Il est évident pour nous que l'oxygène naissant est de l'oxygène simple dont les affinités sont par conséquent tout autres que celles du gaz avec lequel on le confond, puisque ce dernier corps est un composé mixte dans lequel l'affinité de l'oxygène est entièrement saturée par sa combinaison avec l'éthérile, corps basique dont l'affinité est également puissante.

Si, comme le prétendent les chimistes jusqu'ici, le gaz oxygène n'était qu'une dissolution d'oxygène dans le calorique, d'où lui viendrait cette neutralité parfaite, comparable sous plusieurs rapports à celle de l'eau, qui n'est aussi qu'une combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, corps simple basique, atome pour atome. Pourquoi d'ailleurs cet état gazeux permanent, malgré le froid le plus intense? Au surplus, nous démontrerons la formation du gaz

oxygène par la combinaison de l'oxygène à l'éthérile, et la production de ce corps impondérable par la décomposition du gaz oxygène.

On est convenu de prendre l'atome d'oxygène  $\equiv 100$ . pour le terme de comparaison du poids des autres atomes ou équivalents. Il vaudrait cependant mieux le prendre  $\equiv 10$ , attendu que ce dernier nombre est du même ordre que les nombres adoptés pour exprimer les densités; la densité de l'eau, terme de comparaison, étant prise pour 1, ou l'unité. En comparant les poids des atomes à celui de l'oxygène  $\equiv 10$ , on aurait des poids des volumes et des densités de même ordre.

Le signe ou symbole par lequel on représente l'atome d'oxygène dans les formules est O. Il en résulte que dans une formule  $O = 100$  ou 10, en poids relatifs.

Nous avons également démontré dans le troisième mémoire de l'introduction, que l'oxygène, comme tous les corps pondérables, se combine en volumes définis fort simples, et qu'en prenant pour volumes relatifs des corps ceux qu'ils possèdent dans les composés neutres et solides, l'atome d'oxygène peut être représenté par deux volumes que nous appelons volumes primitifs, dans la pensée que tout corps pondérable est solide avant de devenir liquide ou gazeux par suite de ses combinaisons aux corps impondérables.

La densité de l'atome d'oxygène solide par combinaison étant 40 divisé par 3  $\equiv 3,33$ . Sa chaleur spécifique atomique est 20.

L'oxygène simple en se combinant avec un corps basique simple, comme cela se rencontre dans les doubles décompositions, ne produit ni chaleur ni lumière; on ne peut donc à la rigueur classer les corps oxiques et basiques simples en corps comburants et combustibles, et dire de l'oxygène que c'est le corps comburant par excellence, car c'est au gaz oxygène et aux autres corps mixtes seulement que ces dénominations peuvent convenir.

#### GAZ OXYGÈNE, O Et.

Le gaz oxygène, considéré jusqu'ici comme un corps simple, est formé par l'union chimique de l'oxygène simple à l'éthérile, atome pour atome. Cette union n'augmente pas le poids de l'oxygène, attendu l'impondérabilité de l'éthérile; mais il en résulte la neu-

tralisation de son affinité et sa transformation en un gaz permanent.

Dans la décomposition de l'eau par les deux courants de la pile, la combinaison de l'oxygène simple à l'éthérile en proportion définie est évidente, et le gaz qui se produit, ainsi que nous l'avons démontré, peut être ensuite décomposé en unissant son oxygène simple à un corps basique et remettant son éthérile à l'état de liberté. (Voir le premier mémoire de l'introduction, pages 44 et suivantes.)

Le gaz oxygène est incolore, d'une neutralité parfaite, sans odeur ni saveur. Mélangé à environ quatre fois son volume de gaz azote il constitue l'enveloppe gazeuse de la terre dans laquelle nous vivons et qu'on nomme l'atmosphère terrestre.

Nous ne connaissons jusqu'ici aucun moyen de séparer le gaz oxygène, contenu dans l'air, de l'azote auquel il est mélangé, et pour l'obtenir on a recours à divers corps composés qui renferment de l'oxygène et jouissent de la propriété d'émettre son gaz quand on les soumet à certaines conditions.

On dégage ainsi du gaz oxygène 4° de l'oxyde rouge de mercure; 2° de l'oxyde noir de manganèse; 3° du chlorate de potasse; mais surtout de ce dernier composé.

Lorsqu'on opère sur le peroxyde de manganèse, pour cette production, on se sert d'une cornue en fer portant un bouchon de même métal usé à l'émeri, percé et assez allongé pour recevoir un tube de verre recourbé qui doit conduire le gaz dans une cuve à eau ou à mercure, ou on le recueille dans de grands flacons préalablement remplis d'eau ou de mercure et qui se vident à mesure que le gaz arrive. La cornue étant aux trois quarts remplie de peroxyde de manganèse en poudre est chauffée dans un petit fourneau, en ayant le soin de laisser dégager l'humidité et divers gaz avant de rien recueillir; en lute alors avec de l'argile humide et de l'étoupe et l'on dirige le produit dans les flacons. Pour savoir s'il est temps de luter on allume une allumette dont on éteint la flamme en lui conservant son charbon incandescent, et si en l'approchant de l'ouverture de la cornue elle se rallume, on est certain que le gaz est bon à recueillir.

Pour obtenir le gaz oxygène de l'oxyde rouge de mercure on



introduit cette substance pulvérisée dans une petite cornue de verre surmontée d'un bouchon de liège percé, dans lequel s'engage un tube en verre à double courbure qui va déboucher sous la planchette d'une cuve à eau ou à mercure. La cornue est chauffée à la lampe à esprit de vin, ou au charbon, et l'on voit bientôt le gaz se dégager, d'abord mêlé d'air et pur ensuite. Dans cette opération l'oxyde passe d'abord à un degré moindre d'oxydation qui lui fait prendre une couleur noire, puis si la chaleur est suffisante le mercure se distille et vient tomber en gouttelettes dans la cuve à eau. Cent parties d'oxyde rouge de mercure donnent huit parties d'oxygène en poids, et 92 parties de mercure.

L'atome d'oxyde rouge de mercure est représenté par  $\text{Hg}^2 \text{O}$ , ou 2 atomes de mercure et 1 atome d'oxygène; le corps qui intervient pour la décomposition est du calorique, formé par l'union chimique de l'éthérile à l'électrile, ce corps impondérable se décompose lui-même et fournit de l'éthérile à l'oxygène pour le transformer en gaz et de l'électrile au mercure qui reprend son état mixte ou métallique.

Le chlorate de potasse donne du gaz oxygène à peu près dans les mêmes conditions que l'oxyde rouge de mercure et son prix beaucoup moindre le fait ordinairement préférer. On peut aussi le mélanger à poids égal, avec l'oxyde de cuivre, l'opération marche mieux qu'avec le chlorate pur.

Les chimistes n'ont pas eu à s'occuper jusqu'ici de la théorie de la production du gaz oxygène par les corps qui contiennent l'oxygène, puisque confondant ces deux corps si différents, ils n'ont vu dans cette opération qu'un simple dégagement; le gaz oxygène, selon eux, étant entré en combinaison reprend son état de liberté par l'action de la chaleur. Ce ne sont là que des apparences, car le gaz oxygène étant un composé neutre formé par la combinaison de l'oxygène à l'éthérile corps basique, il faut pour qu'il puisse se combiner qu'on le mette en présence d'un composé formé par l'union d'un corps basique simple ou fluide impondérable oxique, l'électrile, et la combinaison ne s'opère que par une double décomposition qui produit l'union des deux corps pondérables d'une part, et de l'autre celle des deux corps impondérables sous forme de calorique et de lumière.

Maintenant lorsqu'on soumet un oxyde réductible par la chaleur à une température suffisante et que le gaz oxygène se produit, que se passe-t-il? Il y a encore double décomposition : le calorique se décompose en ses deux éléments en présence des deux éléments de l'oxyde; l'électrique se combine au métal, et l'éthérile en s'unissant à l'oxygène reconstitue le gaz oxygène qu'on recueille dans les circonstances que nous avons indiquées.

Ce qui prouve que c'est bien à l'intervention des deux corps simples impondérables qu'on doit la décomposition de l'oxyde et la formation du gaz oxygène, c'est que par l'action des deux courants de la pile, agissant sur un oxyde, on en obtient aussi la réduction en métal mixte et gaz oxygène; l'eau qui est un oxyde d'hydrogène donne du gaz oxygène et du gaz hydrogène. Nous décrivons cette expérience en traitant du gaz hydrogène.

La densité du gaz oxygène est plus grande que celle de l'air. Ce dernier gaz étant pris pour l'unité du poids spécifique ou 1,00000, celle du gaz oxygène est de 1,10563. En général, pour comparer les gaz entre eux en les pesant dans des ballons d'égale capacité, on les amène à la température de zéro, c'est-à-dire de la glace fondante, et sous la pression d'une atmosphère faisant monter le mercure dans le baromètre à la hauteur de 76 centimètres.

On doit considérer le gaz oxygène comme étant le corps comburant par excellence, aussi une allumette dont la flamme est soufflée avec le charbon incandescent, et qui ne tarderait pas à s'éteindre dans l'air, reprend sa flamme lorsqu'on la plonge dans un flacon plein de gaz oxygène. C'est là, nous l'avons dit, un caractère distinctif de ce gaz. Du phosphore placé dans une capsule de fer et allumé, puis introduit dans le même flacon à l'aide d'un fil de métal, brûle d'une flamme si vive qu'on la compare à celle du soleil. Le charbon et beaucoup d'autres corps y donnent des flammes également très-vives.

Le fer, qui ne brûle dans l'air qu'à une température très-élevée, et d'une manière imparfaite, peut aussi s'enflammer dans une atmosphère de gaz oxygène : on prend pour cette expérience du fil de fer, ou mieux, un ressort de montre roulé en spirale au bout duquel on fixe un charbon en ignition avant de le plonger dans le flacon plein de gaz oxygène; l'inflammation du fer ne tarde pas

à se produire avec une très-vive lumière et une pluie d'étincelles, dont quelques-unes s'incrudent dans le verre par l'effet de leur haute température.

On conclut de ce que la combustion est vive dans le gaz oxygène et nulle dans le gaz azote, ainsi que nous le verrons plus loin, que le gaz oxygène est le seul agent comburant contenu dans l'air.

Le gaz oxygène est encore la partie de l'air essentielle à la respiration des animaux, en même temps qu'un élément indispensable de la vie végétale ; ce rôle ne serait nullement rempli par l'oxygène simple, car c'est surtout par la chaleur qu'il produit en se combinant que le gaz oxygène devient efficace, et l'oxygène simple, dont l'action serait d'ailleurs destructive des corps organisés, ne donne point de calorique en se combinant si ce n'est par un effet de condensation. Il en est de même d'ailleurs de tous les corps pondérables simples qui s'unissent, et les unions chimiques caractérisées par une production de chaleur appartiennent exclusivement aux composés mixtes comburants et combustibles. Lorsque nous traiterons de la combustion, c'est-à-dire après l'examen des corps simples et de leurs composés mixtes, nous reviendrons sur le rôle du gaz oxygène comme agent comburant et comme source de chaleur et de vie pour les animaux et les végétaux.

#### Ozone, oxygène électrisé.

Le gaz oxygène paraît subir une modification lorsqu'il est renfermé à l'état pur et sec dans un tube de verre et soumis à l'action d'une longue série d'étincelles électriques ou d'un courant électrique continu ; il acquiert ainsi la propriété d'attaquer le mercure et l'argent en présence de l'eau, de déplacer l'iode contenu dans les iodures ; aussi le réactif employé pour le reconnaître consiste-t-il en un papier amidonné imprégné d'une dissolution d'iode de potassium et que la moindre trace de gaz oxygène modifié bleuit d'une manière sensible. Il a d'ailleurs une forte odeur comparable à celle du phosphore. M. Schœnbein, qui a signalé le premier la production de ce gaz oxygène odorant au pôle positif d'une pile en fonction pour décomposer l'eau, a proposé de donner à ce nouveau produit le nom d'ozone. D'autres chimistes l'appellent simplement oxygène électrisé, pensant ainsi le mieux caractériser. Mais il est

évident que cette qualification de corps électrisé ne peut suffire aux électro-chimistes et qu'il leur faudra préciser la modification qu'a subie le gaz oxygène par son contact avec les deux corps élémentaires impondérables.

Quelques observations semblent d'ailleurs nous mettre sur la voie. C'est au pôle positif qu'apparaît ce gaz oxygène odorant, il n'apparaît qu'autant que les électrodes sont d'or ou de platine, que l'eau qui les baigne est chargée d'acides ou de sels oxygénés, et dans les moments où l'opération, devenant irrégulière, donne une proportion de gaz oxygène supérieure à la moitié du gaz hydrogène dégagé. Dans ces conditions tout nous porte à croire qu'il y a production d'oxygène simple non-seulement par la décomposition de l'eau, mais aussi par la décomposition ou la réduction partielle des acides ou des sels oxygénés contenus dans l'eau. Alors cet excès d'oxygène simple arrivant au pôle positif et ne trouvant pas une quantité d'éthérile suffisante pour passer à l'état de gaz oxygène parfait  $O\ Et$ , doit former la combinaison  $O^2\ Et$  qui se dégage avec le gaz oxygène.

L'ozone serait alors un gaz oxygène sur-oxygéné. En effet ses propriétés sont celles du gaz oxygène naissant : il se combine directement au gaz azote pour former de l'acide azotique ainsi qu'au mercure ; il fait passer le protoxyde de plomb à un degré supérieur d'oxydation, et cela prouve qu'il n'a pas atteint la neutralité dans sa combinaison à l'éthérile.

L'ozone peut d'ailleurs être ramené à l'état de gaz oxygène parfait par tous les moyens qui mettent de l'éthérile à son contact : à la température d'environ  $250^\circ$ , la réduction s'opère instantanément ; sans doute le calorique décomposé fournit l'élément nécessaire pour cette réduction, c'est-à-dire l'éthérile, comme il le fournit dans la réduction des oxydes d'or, d'argent et de mercure.

En soumettant l'ozone, dans un tube de verre, à l'action de l'électricité positive soit d'une machine, soit d'un courant, on le transforme en oxygène normal. Cette dernière expérience nous appartient, et elle est concluante.

La contre-partie et le corollaire de cette dernière expérience consiste évidemment à soumettre du gaz oxygène,  $O\ Et$ , à l'action de l'électrile, afin de former du calorique aux dépens d'une partie de

son éthérile et par là le transformer en ozone,  $O^2$  Et; c'est aussi ce que nous avons fait, et notre attente n'a point été trompée, l'ozone s'est produit en ayant le soin d'éviter l'élévation de température par un mélange réfrigérant dans lequel plonge le tube servant à l'expérience.

### FLUOR.

Atome :  $Fl = 419,9$  et 5 volumes.

Proportion :  $Fl^2 = 259,80$  et 6 volumes.

Le fluor, corps simple que l'on sait exister dans le spath-fluor, n'est pas connu à l'état simple ni même complètement à l'état mixte; cependant on a renfermé le gaz qu'il produit dans des vases en spath-fluor et constaté qu'il est incolore. Mais ce gaz ne s'obtient pas à l'état neutre comme le gaz oxygène, et l'affinité oxique prédominante du fluor est si puissante qu'il attaque et détruit tous les vases ordinaires de chimie et même le platine.

Pour produire ce gaz on décompose le fluorure d'argent par le chlore, et on le reçoit dans des vases en spath-fluor.

Le gaz fluor déterminé par ses propriétés et son analogie avec le gaz chlore doit se formuler  $Fl^2$  Et.

Le fluor, simple et solide, est un corps plus léger que l'oxygène, puisque son atome réel de 5 volumes ne pèse que 419,9, tandis que celui de l'oxygène, pour 2 volumes, pèse 400.

Comme l'oxygène, le fluor se combine à tous les corps du genre basique, mais il diffère de celui-ci en ce que portant dans ses combinaisons un double atome, il forme des composés neutres avec les métaux.

Par l'union du fluor à l'hydrogène, au contraire, on obtient un acide puissant, l'acide fluorhydrique, tandis que l'union de l'oxygène donne un composé neutre, l'eau, et cela parce que les composés diffèrent essentiellement dans les proportions.

L'acide fluorhydrique se formule  $H, Fl^2$ .

L'eau  $H, O$ .

Or, 2 atomes de fluor sur 4 atome d'hydrogène doivent donner

l'affinité oxique du fluor, tandis que l'union de l'oxygène à l'hydrogène, atome pour atome, donne la neutralité pour l'eau.

Un autre exemple peut encore démontrer que le fluor, pris dans sa proportion = 259,80, n'est pas un atome comme l'atome d'oxygène auquel on a prétendu le comparer. Le fluorure de calcium que nous formulons  $\text{Ca}^2 \text{F}^2$ , est neutre. L'oxyde de calcium  $\text{Ca}^2 \text{O}$ , est fortement basique; évidemment ces formules sont rationnelles.

### CHLORE.

Atome :  $\text{Cl} = 221,68$  et volumes.

Proportion :  $\text{Cl}^2 = 443,2$  et 46 volumes.

Le chlore est très-répandu dans la nature à l'état de combinaison avec les corps basiques. Il possède nécessairement l'affinité oxique, car il se rend au pôle positif de la pile, et les composés dans lesquels il prédomine par le nombre de ses atomes jouent le rôle d'acides. Il n'a pas été obtenu libre, mais sa densité indique qu'il prendrait facilement les états solides et liquides, s'il n'était sollicité à l'union chimique par l'électrile qui le transforme en gaz aussitôt qu'on le dégage de ses combinaisons. Toutefois il ne se neutralise point dans cette union, et son affinité oxique reste fortement prédominante. Nous en concluons que la formule de son gaz doit être  $\text{Cl}^2$  Et.

### GAZ CHLORE $\text{Cl}^2$ Et.

Le gaz chlore diffère par sa couleur jaune verdâtre de la plupart des autres composés mixtes au même état. Par une compression qui le ramène au cinquième de son volume ordinaire, il prend l'état liquide avec une couleur jaune verte et 4,33 de densité. Cette couleur du gaz et du liquide vient sans doute d'une coloration propre au corps simple lui-même.

La densité du chlore gazeux est 2,44, l'air étant pris pour 1,00, il est donc près de deux fois et demi plus pesant que l'air.

Le chlore est un des éléments du sel marin ou chlorure de sodium, et c'est de ce composé qu'on retire le gaz chlore dans les laboratoires de chimie et dans les arts. A cet effet, on met dans un ballon

4 partie de peroxyde de manganèse, 4 parties de chlorure de sodium et 2 parties d'acide sulfurique concentré que l'on étend de son poids d'eau. L'acide sulfurique chasse le chlore de sa combinaison ; mais il resterait encore uni à l'hydrogène de l'eau qui se décompose pour oxyder le sodium si l'oxyde de manganèse attaqué également par l'acide sulfurique ne fournissait de l'oxygène qui transforme l'hydrogène en eau. Le chlore, dirigé par un tube adapté au ballon, est conduit dans un flacon disposé sur la cuve à eau où on le recueille, à la condition de ne pas prolonger son contact avec l'eau, ce qu'on obtient en opérant vite et en portant le tube qui le conduit aussi haut que possible dans le flacon.

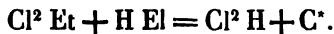
Le gaz chlore est soluble dans l'eau ; il détruit et décolore les substances végétales et animales par suite de son affinité pour l'hydrogène. Il se combine aussi directement avec presque tous les autres corps basiques, ce qui fait qu'on ne peut pas le recueillir sur le mercure.

On nomme chlorures les combinaisons du chlore et des bases en les distinguant en chlorures neutres et chlorures oxiques. Le chlore s'unissant toujours en proportions de 2 atomes ne donne pas des composés basiques comparables aux oxydes formés par l'union d'un atome d'oxygène à 2 atomes de base.

Le chlore se combine difficilement avec l'oxygène et les autres corps oxiques, et jamais d'une manière directe et immédiate. Ces sortes de composés sont d'ailleurs très-peu stables.

Le gaz chlore respiré en petite quantité provoque la toux ; à forte dose c'est un véritable poison.

La combustion de l'hydrogène par le gaz chlore combine 2 atomes de chlore à un seul atome d'hydrogène, ce qui nous fait croire que le gaz chlore contient un seul atome d'éthérile qui se trouve remplacé par de l'hydrogène. L'équivalence de cette réaction peut être établie de la manière suivante :



$\text{Cl}^2 \text{ H}$  constituent l'acide chlorhydrique,  $\text{C}^*$  le calorique formé par l'union des deux éléments impondérables.

### BROME.

Atome :  $\text{Br} = 489,45$  et 10 volumes.

Proportion de 2 atomes :  $978,50 = 20$  volumes.

Le brome, corps oxique simple, n'a pas été obtenu libre, mais sa combinaison avec l'éthérile, dans laquelle il reste prédominant, donne une idée très-nette de ses propriétés.

Le brome a été découvert par M. Balard, en 1826, dans les eaux mères des salines. Il est contenu dans les eaux de la mer à l'état de bromure de magnésium.

On extrait le brome de ce sel par divers procédés. Celui de M. Balard consiste à décomposer le bromure de magnésium des eaux mères des salines par le gaz chlore, puis à verser dans la liqueur de l'éther sulfurique qui dissout le brome et se rend à la surface par le repos, ayant acquis une couleur rouge hyacinthe. Pour dépouiller l'éther du brome qu'il tient en dissolution, on l'agite avec une solution de potasse caustique, et le brome, se combinant à la potasse, est séparé par le repos. Le sel ainsi obtenu est ensuite desséché et mis dans une cornue avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, on obtient, en élevant un peu la température, des vapeurs rutilantes qui se condensent sous l'eau en gouttelettes pesantes d'un brun noirâtre. Le brome mixte ainsi obtenu est liquide à la température ordinaire. Sa densité est 2,966, et ce chiffre indique 53 volumes, sa couleur est d'un rouge brun foncé, son odeur très-forte et suffocante, sa saveur forte et âcre. Il se solidifie à  $-22^\circ$ . Il entre en ébullition à  $+47^\circ$ , et se vaporise. Du reste, le brome s'évapore à la température ordinaire avec une grande facilité, et une seule goutte jetée dans un grand ballon suffit pour le remplir de vapeurs rouges.

Cet état gazeux que prend le brome libre avec une grande facilité et la combustion qu'il produit dans son union aux corps basiques mixtes, tels que le gaz hydrogène, attestent son état de combinaison avec l'éthérile. Le brome mixte a pour formule  $\text{Br}^2 \text{Et}$ .

Le gaz brome, dont la densité est 5,3953, n'entretient pas sensiblement la combustion d'une bougie; la flamme prend une teinte verte et s'éteint.



Le brome blanchit les substances végétales. Il attaque le bois, les huiles, et forme avec l'hydrogène qu'il leur enlève de l'acide bromhydrique. Ces propriétés lui sont communes avec le chlore et l'iode, et comme le chlore chasse le brome de ses combinaisons et que le brome à son tour chasse l'iode, on peut dire que les affinités de ces corps sont d'autant plus faibles que leurs atomes sont plus pesants.

#### IODE.

Atome :  $I = 789,75$  et 10 volumes.

Proportion :  $I^2 = 1579,50$  et 20 volumes.

L'iode a été découvert par Courtois, dans la soude de varech; il existe combiné à la soude dans différentes plantes marines et dans l'éponge. On le trouve aussi dans le règne minéral combiné à l'argent.

Les propriétés de l'iode sont en tout point analogues à celles du chlore et du brome; cependant son affinité est moins puissante, et ces deux premiers corps le chassent de ses combinaisons avec les bases. Il s'unit aussi à l'oxygène par voie indirecte, mais sa combinaison est peu stable; tandis qu'avec l'hydrogène il forme un acide assez puissant. Il ne peut être obtenu libre qu'en combinaison avec l'éthérole.

#### IODE MIXTE. $I^2$ Et.

L'iode mixte est solide à la température ordinaire; on l'obtient ordinairement sous forme de paillettes cristallines gris d'acier. Légèrement chauffé il donne des vapeurs sensibles, mais surtout à environ  $50^\circ$  de température; cependant il ne se fond qu'à  $408^\circ$ , et ne se volatilise entièrement qu'à  $480^\circ$ . Son gaz a une couleur d'un violet très-foncé; son nom vient d'un mot grec  $\iotaωδης$ , qui signifie violet.

L'odeur de l'iode est forte et persistante, sa saveur est âcre, sa densité est 4,95, celle de sa vapeur est 8,716.

L'iode est soluble dans l'alcool et l'éther, très-peu dans l'eau. Il forme diverses combinaisons avec les substances végétales, telles que le sucre, la gomme et l'amidon; mais cette dernière est distincte des autres en ce qu'elle possède une coloration très-forte en bleu ou

violet foncé, même lorsqu'elle ne contient qu'une faible quantité d'iode. Cette propriété de l'amidon, à l'état d'empois, permet de l'employer comme réactif de l'iode en dissolution.

L'iode et ses sels s'emploient en médecine contre le goître, le scrofule et certaines maladies cutanées.

Différents procédés sont employés pour l'extraction de l'iode. Le plus ordinairement on traite l'iodure de potassium extrait des eaux mères des sodes de varech par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu d'eau, dans l'appareil décrit plus haut pour le chlore et le brome; l'iode se condense, dans les récipients, sous forme de paillettes.

### AZOTE.

Atome : Az = 175 et 4 volumes.

L'azote ne nous est connu qu'à l'état de combinaison. Avec l'éthéride il forme le gaz azote. Uni à l'hydrogène il forme l'ammoniaque, corps basique par la prédominance de l'hydrogène. Avec le carbone il forme le cyanogène, corps oxique, par la prédominance de l'azote. On trouve encore l'azote à l'état de combinaison dans les matières animales, et même dans les substances végétales.

L'azote se rencontre aussi uni à l'oxygène et à l'hydrogène dans l'acide azotique; il forme même des composés, tels que les oxydes d'azote, qui semblent être l'union directe de deux corps oxiques, dans lesquels l'azote joue le rôle de base; mais nous avons tout lieu de croire que l'éthéride est le corps basique qui leur sert de lien commun.

Ce qui démontre d'ailleurs que l'azote est un corps dont l'affinité propre est oxique, c'est que dans les décompositions des sels ammoniacaux par la pile, l'hydrogène se rend au pôle négatif, et l'azote au pôle positif.

GAZ AZOTE. Az Et.

Le gaz azote est neutre comme le gaz oxygène; il constitue les  $\frac{4}{5}$  de l'atmosphère dans lequel nous vivons; sa pesanteur spécifique, comparée à celle de l'air, est 0,9745. Mais, ce qui le distingue surtout des autres corps mixtes formés par les autres corps oxiques, c'est qu'il tient tellement à sa combinaison avec l'éthéride qu'on ne

peut que très-difficilement la lui faire abandonner pour contracter une autre union. Il est par cette raison impropre à la combustion et à la respiration, et l'air atmosphérique, dépouillé de son gaz oxygène, éteint les corps en combustion et asphyxie les animaux, sans toutefois qu'il y ait aucun effet délétère de produit. L'innocuité de ce gaz est d'ailleurs bien établie, puisque nous introduisons dans nos poumons, à chaque inspiration et d'une manière utile, une proportion de 25,10 de gaz oxygène, en poids avec 76,86 de gaz azote, mélange qui, avec 00,04 de gaz acide carbonique, constitue l'atmosphère dans laquelle nous vivons. Il faut même croire que l'azote est utile en ce qu'il étend et adoucit l'effet du gaz oxygène sur le sang qui traverse les poumons dans chaque inspiration ; dans le gaz oxygène pur les animaux ne tardent pas à périr par l'excès même de la vitalité.

L'azote est aussi appelé nitrogène ou gaz nitrogène, par Berzélius et les chimistes allemands, parce qu'il engendre le nitre.

Pour obtenir le gaz azote contenu dans l'air atmosphérique on se sert ordinairement du phosphore qu'on enflamme sous une cloche pleine d'air, placée sur la cuve à eau ; le phosphore est mis dans une petite capsule soutenue sur l'eau par un morceau de liège. Il se forme de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau, et ce qui reste dans la cloche est du gaz azote pur.

En faisant passer de l'air atmosphérique sec et pur à travers un tube de porcelaine rempli de tournure de cuivre et porté au rouge, on obtient aussi la fixation de l'oxygène par combustion et un courant de gaz azote qu'on peut recueillir sur la cuve à eau.

En parlant de l'ammoniaque nous dirons aussi comment on en sépare l'azote pur par l'action du chlore.

Nous avons placé l'oxygène en tête des corps oxiques à cause de son peu d'affinité pour l'éthérile, et l'azote le dernier par la raison contraire. Quand nous aurons fait connaître les corps simples basiques, nous reviendrons sur les combinaisons qu'on peut former avec l'azote simple, dit à l'état naissant, et divers corps basiques au même état ; combinaisons qui s'opèrent sans combustion. .

## CORPS SIMPLES BASIQUES.

Les corps basiques élémentaires sont beaucoup plus nombreux que les corps oxiques; nous en comptons 57, y compris un corps impondérable, l'éthéride, dont nous avons fait l'histoire.

Les propriétés générales de ces 57 corps simples sont aussi tranchées que celles des corps oxiques; tous possèdent une affinité basique invariable, car par l'union chimique d'un corps basique à un corps oxique on sature leurs affinités, mais on ne les détruit pas; ces affinités reparaissent par l'isolement dans leurs conditions premières. Les corps oxiques et basiques amenés à l'état neutre par l'union chimique, non-seulement possèdent leurs affinités propres dans l'union, mais on peut même séparer les corps unis en mettant en jeu ces mêmes affinités. C'est ainsi que les éléments d'un composé neutre soumis à l'action de la pile voltaïque se séparent par l'effet de leurs affinités pour les deux fluides oxiques et basiques; l'élément oxique s'unissant à l'éthéride, et le basique se rendant au pôle oxique ou négatif, pour s'unir à l'électrile.

Les produits que forment les corps basiques en s'unissant à l'électrile sont presque tous solides à la température ordinaire. Le mercure cependant est liquide, et l'hydrogène forme le gaz le plus léger que nous connaissions.

L'affinité des corps basiques pour l'électrile varie de puissance; certain d'entre eux abandonnent facilement l'élément impondérable pour former une autre union; tels sont : le phosphore, le soufre, l'hydrogène et tous les corps facilement oxydables; d'autres, au contraire, tels que l'argent, l'or, le platine, par leur puissante affinité pour ce même fluide oxique, résistent à presque tous les agents et conservent l'état mixte par préférence. C'est d'après cette affinité croissante des corps basiques pour l'électrile que nous les étudierons successivement dans chaque série.

Les corps basiques, non plus que les corps oxiques, ne peuvent être observés à l'état simple; lorsqu'on les produit ils passent aussitôt à l'état mixte. On a pu seulement les entrevoir par leurs propriétés sous un état de transition qu'on a nommé l'état naissant des corps et qui n'est autre que l'état simple.

Dans leurs combinaisons aux corps oxiques, les corps basiques forment aussi trois sortes de composés : oxiques, neutres, ou basiques, qui résultent du rapport des atomes combinés, et c'est en examinant les propriétés des corps composés basiques qu'on peut se faire une idée juste de celle des corps de ce genre. L'ammoniaque, par exemple, dans lequel l'hydrogène prédomine, et divers oxydes solubles, présentent une saveur âcre et brûlante, qu'on nomme *causticité*, comme on nomme *acidité* la saveur des composés dans lesquels l'oxygène prédomine. Ce caractère de causticité peut être pris comme celui de tous les éléments du genre basique à l'état simple.

Nous allons examiner en détail tous les éléments basiques en nommant seulement l'éthérile dont l'étude a été faite. Nous ferons en même temps l'histoire des composés mixtes qui constituent les corps combustibles.

#### ÉTHÉRILE. Et.

L'histoire de l'éthérile, ou électricité positive, ayant été faite précédemment, nous nous bornerons à rappeler que c'est en tête des corps basiques élémentaires qu'on doit placer cet élément impondérable, répandu dans toute la nature, l'un des éléments de la chaleur et de la lumière, et dont l'affinité basique est si prononcée à l'état de liberté.

Les physiciens ont constaté que cet élément domine d'autant plus qu'on s'élève dans l'atmosphère, et l'on peut penser d'après cela que c'est lui qui remplit les espaces immenses qui séparent le soleil, les planètes et les étoiles, en jouant le rôle attribué au fluide éther resté inconnu, quoique généralement admis; tandis que les corps pesants, solides et basiques qui constituent les masses planétaires, retiendraient à l'état de combinaison le fluide électrique ou électricité négative.

Pour connaître la nature et les propriétés du fluide éthérile et les raisons qui nous le font considérer comme un corps simple élémentaire, voir l'étude précédemment faite des deux électricités, et les premier et deuxième mémoires de l'introduction.

## CORPS SIMPLES BASIQUES PONDÉRABLES.

### 1<sup>re</sup> SECTION, MÉTALLOÏDES.

#### HYDROGÈNE.

Atome :  $H = 12,50$  et 4 volumes.

L'hydrogène est le corps le plus léger que nous connaissons, cependant il ne faut pas croire qu'il n'existe qu'à l'état gazeux, car cet état ne lui vient que par sa combinaison au fluide électrique ; à l'état simple, nous ne le connaissons pas bien, mais, dans ses composés on voit qu'il prend l'état liquide et même souvent l'état solide.

L'hydrogène étant un des éléments de l'eau et des substances végétales et animales, est très-réandu dans la nature. Amené à l'état solide et neutre par combinaison, comme dans l'eau solide combinée, il prend 4 volumes par atome avec la densité 0,208. On vérifie aussi ce volume et cette densité dans les sels ammoniacaux.

On peut facilement apprécier l'affinité propre de l'hydrogène en observant celle des composés où il domine, comme dans sa combinaison avec l'azote,  $Az H^3$ , qui constitue une base puissante, l'ammoniaque.

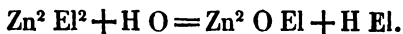
L'atome d'hydrogène, étant pris  $= 12,50$  en poids, en se combinant à un atome d'oxygène  $= 100$ , forme un atome d'eau  $= 112,50$ , composé neutre, par la raison que dans l'union d'un atome basique à un atome oxique il y a toujours saturation réciproque des affinités. Dans l'ammoniaque, 3 atomes d'hydrogène sont unis à 1 atome d'azote, et l'hydrogène prédominant donne au composé l'affinité basique. Enfin, dans la combinaison d'hydrogène et de chlore  $H, Cl^2$  dans laquelle le chlore domine, il en résulte un composé acide, l'acide chlorhydrique. C'est à tort, on le voit, qu'on a voulu attribuer à l'hydrogène la propriété d'engendrer les propriétés oxiques des composés qu'il forme avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et auxquels on a donné le nom impropre d'hydracides ; son affinité propre et invariable est l'affinité basique, et c'est comme base qu'il se combine toujours.

GAZ HYDROGÈNE. H El.

La seule combinaison de l'hydrogène dont nous ayons à nous occuper maintenant est celle qu'il forme avec l'électrile et qui est connue sous le nom de gaz hydrogène en le confondant avec l'hydrogène simple.

Le gaz hydrogène diffère essentiellement de l'hydrogène simple par ses propriétés, il est sans odeur et sans saveur, neutre, gazeux et combustible; c'est-à-dire qu'il peut se combiner avec un corps oxygène mixte avec production de chaleur et de lumière par l'union chimique des deux principes impondérables, au même moment où les deux corps pondérables forment la combinaison qui représente le poids total des deux corps mixtes.

C'est en décomposant l'eau qu'on obtient ordinairement le gaz hydrogène. Le procédé le plus usité consiste à dissoudre du zinc dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le zinc, corps basique mixte, en s'oxydant pour se combiner à l'acide, met en liberté de l'hydrogène et lui cède son électrile qui le transforme en gaz. L'équivalence de la transformation que subissent le zinc métal et l'eau en présence de l'acide est bien simple; on peut l'établir ainsi en laissant l'acide de côté :



Pour recueillir le gaz, on adapte au vase dans lequel on opère une fermeture munie d'un tuyau de dégagement, lequel conduit le gaz dans un flacon placé sur la cuve à eau, ou dans un gazomètre convenablement disposé.

Le gaz hydrogène qu'on obtient ainsi a une odeur désagréable provenant des impuretés du zinc. On peut l'en débarrasser en le faisant passer dans des tubes courbés en U, remplis de fragments de pierre ponce dont les premiers sont imbibés d'une solution de potasse caustique, et les autres d'une dissolution de perchlorure de mercure.

On obtient aussi la décomposition de l'eau et la production du gaz hydrogène par la voie sèche, en faisant passer l'eau réduite en vapeur par un tube de porcelaine garni de tournure de fer et porté au rouge dans un fourneau à réverbère. Le fer, à cette tem-

pérature, s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau, et l'hydrogène en s'emparant de l'électrile du fer passe à l'état de gaz qui se dégage et qu'on peut recueillir en le conduisant sous une cloche pleine d'eau. La théorie est donc la même dans les deux opérations.

Le gaz hydrogène est très-léger; sa densité est 0,0692, celle de l'air étant 1,0000, il est donc 14 fois  $1/2$  plus léger que l'air; c'est ce qui lui donne la propriété d'enlever les ballons dans l'air.

La chaleur spécifique du gaz hydrogène a été trouvée égale à celle de l'air par la comparaison en volumes. Par conséquent, à poids égaux, elle est 14 fois  $1/2$  plus forte dans le gaz hydrogène. On voit par là que la chaleur se distribue dans les corps, non pas en raison de leurs masses ou de leurs poids, mais en raison des volumes. Nous avons vu dans le troisième mémoire de l'introduction que cette distribution de la chaleur, en raison des volumes, n'a lieu que parce que les atomes des corps ont les mêmes volumes ou des volumes multiples simples les uns des autres.

L'hydrogène, tout en s'unissant facilement à l'électrile jusqu'à neutralité parfaite, ne possède pas cependant une puissante affinité pour ce corps impondérable, car c'est l'un des corps basiques qui se séparent de l'électrile avec une grande facilité pour former d'autres combinaisons. A cet égard, le gaz hydrogène est au genre basique ce que le gaz oxygène est au genre oxique; aussi par la réunion de ces deux gaz obtient-on facilement une union avec combustion.

L'union avec combustion, nous l'avons déjà dit, n'a lieu que par la double décomposition qui s'opère entre les corps oxiques unis à l'éthérile et les corps basiques unis à l'électrile, mais tous les corps oxiques unis à l'éthérile ne sont pas comburants, exemple le gaz azote. De même, tous les corps basiques unis à l'électrile ne sont pas combustibles; nous verrons que le platine, l'or, etc., s'unissent à l'électrile avec une si grande affinité qu'aucun corps ne peut les désunir directement, et qu'ils se refusent à l'union avec combustion, même avec le gaz oxygène.

La combustion du gaz hydrogène par le gaz oxygène constitue l'un de ses caractères essentiels. Si le gaz hydrogène sort d'un réservoir par un petit orifice dans l'air et qu'on lui présente un corps enflammé il brûle avec une flamme blanche à peine visible pendant le jour. Si l'on mêle dans un flacon deux volumes de gaz



hydrogène avec un volume de gaz oxygène et qu'on enflamme le mélange, la combustion ayant lieu entre toutes les molécules de gaz en même temps il en résulte une forte détonation. Pour cette expérience il faut employer un flacon épais, d'une faible capacité et l'entourer d'une serviette pour le tenir à la main au moment où l'on enflamme le mélange.

Le gaz hydrogène brûlé par le gaz oxygène, soit pur, soit mélangé au gaz azote, comme dans l'air, donne une très-grande quantité de chaleur et en outre un produit pondérable qui n'est autre que de l'eau, et qu'on peut recueillir au moyen d'une petite cloche tubulée qu'on pose inclinée au-dessus de la flamme. Cette eau, qui sous forme de vapeur vient se condenser sur les parois de la cloche et coule dans une capsule placée au-dessous, représente le poids total des deux gaz combinés, lorsque tout est recueilli.

Sans nous occuper ici de la théorie générale des combinaisons par combustion, nous allons établir une équivalence pour démontrer la décomposition qui s'opère entre ces deux gaz, et par suite la vérité des formules que nous leur donnons.

Le gaz hydrogène étant représenté par 1 atome d'hydrogène uni à 1 atome d'électrile ou H El.

Le gaz oxygène par 1 atome d'oxygène uni à 1 atome d'éthérile ou O Et.

Nous avons  $H\ El + O\ Et = H\ O + Et\ El = C^*$ ; un atome d'eau et un atome de calorique.

Les corps pondérables de cette union étant représentés par  $H = 12,50$  en poids et 4 volumes, et l'oxygène par  $O = 100$  et 2 volumes, l'atome d'eau pèsera 112,50, et il occupera 6 volumes dans son état solide par combinaison.

Nous apprécierons plus tard l'atome de calorique formé par l'union chimique de l'éthérile et de l'électrile.

On sait, d'après les belles expériences de H. Davy sur les courants électriques, que le calorique naît de la réunion de ces deux éléments impondérables, et cependant les physiciens nous contesteront sans doute les vérités que nous exposons, si nous ne les appuyons de toutes les preuves possibles. Ils demanderont si les éléments du calorique qui se produit lors de la combinaison des gaz hydrogène et oxygène existaient bien dans ces gaz avant la

combustion, et si l'eau obtenue, qui représente le poids des gaz, n'est pas le produit de la réunion des deux gaz entiers? Une expérience bien connue va servir à notre réponse : c'est la décomposition de l'eau par la pile voltaïque dont il a déjà été question plusieurs fois. Ce moyen est d'ailleurs l'un de ceux employés pour obtenir le gaz hydrogène de l'eau, et le seul qui donne en même temps le gaz oxygène. Il démontre également la combinaison de l'éthérile à l'oxygène, et de l'électrile à l'hydrogène dans la transformation de ces corps en gaz.

Pour opérer cette décomposition de l'eau par l'action des deux courants de la pile, on place dans le fond d'un vase en verre deux fils de platine, peu distants, passant par des trous remplis ensuite par un mastic; le verre est à demi rempli d'eau acidulée, et deux petites cloches graduées remplies du même liquide sont disposées au-dessus des fils pour recevoir les gaz. Ces dispositions étant faites on établit la communication des fils de platine avec les deux pôles d'une pile en activité, et bientôt apparaissent des bulles de gaz autour des fils, puis ces bulles se détachent et montent dans le haut des cloches, avec cette différence que le fil du pôle négatif en donne deux fois autant que celui du pôle positif.

Par l'examen on voit que c'est du gaz hydrogène pur qu'on a obtenu au pôle négatif, et du gaz oxygène au pôle positif. Que s'est-il donc passé?

Les physiciens admettent que les deux électricités ont opéré une séparation pure et simple des éléments de l'eau par une force décomposante.

Selon nous, l'électrile qui vient du pôle négatif et l'éthérile du pôle positif ont agi par leurs affinités sur les éléments des molécules d'eau qui leur étaient intermédiaires, et l'eau se décomposant, l'hydrogène s'est rendu au pôle négatif pour se combiner à l'électrile et former du gaz hydrogène, tandis que l'oxygène se rendait au pôle positif et se combinait à l'éthérile pour former du gaz oxygène.

Dans la théorie électro-chimique de Davy et Berzélius, on attribue le transport des éléments de l'eau aux deux pôles de la pile à leurs propriétés électro-positives et électro-négatives, et l'on suppose que l'oxygène est naturellement chargé d'électricité négative et l'hydrogène d'électricité positive. Cependant, M. Becquerel et d'autres

physiciens ont constaté que dans l'union des gaz hydrogène et oxygène, c'est de l'électricité négative que le gaz hydrogène abandonne, tandis que le gaz oxygène laisse dégager de l'électricité positive. Les faits sont donc contre l'ancienne théorie, et la nouvelle explique parfaitement les phénomènes, en disant : Les deux éléments de l'eau en se séparant, ne sont attirés aux deux pôles de la pile que par leurs propres affinités oxiques et basiques, et aussitôt qu'ils sont amenés à l'état de gaz neutres par leur union avec l'éthérile et l'électrile ils se dégagent librement, car en cessant d'avoir une affinité libre ils ont cessé d'être attirés. Si maintenant ces deux gaz sont mis en présence et traversés par une étincelle électrique, l'hydrogène abandonnera son électrile, l'oxygène son éthérile, pour s'unir entre eux. Avec le mélange complet des deux gaz et une combustion instantanée, les deux électricités qui sont remises en liberté ne sont pas sensibles parce qu'elles produisent, par leur union, du calorique et de la lumière.

Pour quiconque apportera dans cette question de théorie chimique un esprit libre de toute idée préconçue, il nous semble qu'il y aura évidence dans les explications de la théorie nouvelle <sup>1</sup>. La vérité seule peut pénétrer au cœur des questions, les éclairer et les résoudre de tous points; c'est un privilège que n'ont pas les théories sans fondements réels, elles sont bâties sur des apparences et se contredisent à chaque application nouvelle qu'on en veut faire.

L'hydrogène mixte peut aussi s'unir à divers corps basiques, tels que le carbone, le soufre, le phosphore, etc.; mais les combinaisons de corps de même genre doivent être considérées comme analogues aux alliages, attendu que les corps ainsi combinés n'ont rien perdu de leur combustibilité. Ainsi, l'hydrogène carboné brûlé par le gaz oxygène donne de l'eau et de l'acide carbonique, et toute la chaleur qui aurait été produite par les deux corps brûlés séparément; l'hydrogène sulfuré donne les produits de l'hydrogène mixte et du soufre, et ainsi des autres. C'est donc à tort qu'on voudrait associer les produits formés par les corps du même genre, et qui restent néanmoins à l'état mixte, aux composés ordinaires qui ne peuvent plus se combiner avec combustion.

<sup>1</sup> Voir les développements dans l'introduction.

## CARBONE.

Atome :  $C = 75$  et 4 volumes.

Le carbone se rencontre pur à l'état de diamant. Il fait ainsi une rare et précieuse exception dont nous retrouverons encore un exemple dans l'aluminium. N'étant pas conducteur de l'électricité ni du calorique, il faut attribuer sans doute à cette propriété sa conservation à l'état primitif.

Le carbone à l'état secondaire, ou avec 4 volumes, et en combinaison à l'électrile, est très-répandu dans la nature. Il constitue ainsi le graphite, le coke et le charbon de bois. Combiné à l'hydrogène il forme la houille, la tourbe, etc. Il est aussi partie constituante des matières végétales et animales. Uni à l'oxygène il constitue l'acide carbonique qu'on trouve dans l'air ou combiné avec les bases, surtout avec la chaux.

L'affinité propre du carbone est basique comme celle de l'hydrogène; c'est ce qu'on peut constater en soumettant ses combinaisons à l'action de la pile.

Le carbone pur se distingue du carbone en combinaison avec l'électrile par des caractères très-tranchés; ainsi le diamant joint à une densité de 3,55 environ, et à une grande dureté une transparence et un éclat remarquables; le carbone mixte qui constitue le charbon des végétaux, le graphite, etc., possède des densités bien moindres et variables; il n'a aucune transparence et présente toujours une couleur noire.

Pour apprécier la densité normale du carbone dans les combinaisons neutres et solides, nous avons recherché quel était le volume relatif occupé par un atome de carbone dans les carbonates, et nous avons trouvé que c'était 4 volumes, et la densité 4,25. La densité du carbone primitif, 3,55, est donc presque triple de la première, mais on ne rencontre jamais le carbone primitif dans les combinaisons. Le diamant brûlé ne peut plus être ramené à l'état primitif, il reste toujours carbone léger aussi bien libre que combiné.

L'acide carbonique qui est formé d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène porte alors dans les composés solides et neutres 4 volumes de carbone et 4 volumes d'oxygène; ainsi dans

le carbonate de chaux dont nous donnons la composition par anticipation, nous trouvons :

Oxyde	{ 2 atomes de calcium, poids 280, volumes 4.
de calcium.	{ 1 atome d'oxygène, — 100, — 2.
Acide	{ 1 atome de carbone, — 75, — 4.
carbonique.	{ 2 atomes d'oxygène, — 200, — 4.
<hr/>	
Poids total 625, volumes 14.	

Or, 62,50 divisé par 24 donne pour la densité calculée 2,97; et la densité observée est de 2,94 à 3,00; donc les volumes sont bien ceux que nous attribuons aux éléments du carbonate, et en particulier au carbone combiné.

Berzélius, considérant le carbone dans le diamant, dans le graphite et dans le charbon végétal, en constitue trois modifications qu'il nomme allotropiques, en les considérant comme parfaitement identiques, sauf l'arrangement des molécules. Il est évident pour nous que cette différence n'est pas la seule, et que dans le graphite et dans le charbon végétal le carbone pur du diamant est passé à un état secondaire par combinaison à l'électrile, et qu'alors on peut n'admettre que deux modifications essentielles; la première dans le diamant, la seconde dans le carbone noir, se rapportant au carbone des combinaisons qui possèdent 4 volumes par atomes, et la densité 1,25. Le carbone plus dense du graphite serait un état intermédiaire entre le carbone primitif et le carbone noir.

Le diamant représentant le carbone pur est un corps très-rare qu'on ne trouve que dans certains terrains d'alluvion de l'Inde, du Brésil et de Bornéo. On le rencontre le plus ordinairement cristallisé ou octaèdres, soit avec des arêtes droites et des surfaces planes, soit avec des arêtes courbes et des faces convexes. On le trouve aussi sous forme de grains plus ou moins irréguliers. Tels qu'on les trouve dans la nature, les diamants sont ordinairement recouverts d'une croûte opaque, mais cette croûte enlevée ils sont d'une transparence parfaite, le plus souvent incolores, quelquefois jaunes, roses, verts ou bleus; on en trouve aussi de bruns et de noirs.

Le diamant ne conduit ni la chaleur, ni l'électricité. (Berzélius). Il est insoluble et infusible, on a pu le brûler dans l'air à une haute

température, et Lavoisier a reconnu qu'en opérant sa combustion dans le gaz oxygène celui-ci est converti en gaz acide carbonique. Mais il est bien démontré qu'avant de se brûler le carbone pur se boursoufle et se transforme en carbone noir. C'est ainsi qu'un diamant à moitié brûlé et qu'on éteint offre à sa surface une certaine épaisseur de carbone noir que l'on compare au coke. Pour devenir combustible, il doit donc commencer par former une combinaison avec l'électrile par l'effet de la haute température, c'est-à-dire se transformer en carbone mixte avant de brûler.

Du reste, une fois passé à l'état mixte ou de combinaison avec les corps oxiques, le carbone natif perd sa densité et ses formes primitives pour ne plus les reprendre. Tous les efforts des chimistes ont été vains jusqu'ici pour ramener à l'état primitif le carbone des combinaisons ou le carbone noir. On prétend dans les traités de chimie qu'on ne peut obtenir la transformation du carbone en diamant cristallisé, parce qu'il est infusible et insoluble; mais fût-il soluble et fusible, il est à croire que le produit ne serait encore que du carbone noir. Ce qui le prouve, c'est qu'en saturant de carbone la fonte de fer rendue liquide par une haute température, on obtient par son refroidissement du carbone en petites lames cristallines, qu'on peut extraire facilement soit en le recueillant à la surface de la fonte, avant son entière solidification, soit en dissolvant le métal froid par un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique, qui laisse intact le carbone cristallisé, et l'examen fait voir que ce carbone est noir, léger et ne ressemble en rien au diamant. Le carbone dissous et cristallisé n'est donc pas du diamant, et l'art est encore plus impuissant qu'on ne le suppose pour reproduire le carbone primitif.

Le carbone en s'unissant à l'oxygène atome pour atome, donne un composé neutre : l'oxyde de carbone, et c'est une preuve de la bonne détermination de son atome. L'union d'un atome de carbone à deux atomes d'oxygène constitue l'acide carbonique.

Il s'unit aussi à l'hydrogène dans une infinité de proportions et donne des composés qui sont appelés hydrogène carbonés lorsqu'ils sont gazeux ou liquides, et carbures d'hydrogène lorsqu'ils sont solides comme le jayet, la houille, etc.

CARBONE MIXTE. C El.

Le carbone en se combinant à l'électrile forme le carbone mixte, ou carbone noir, directement combustible. Le carbone pur cristallisé ne peut former cette combinaison que sous l'influence d'une haute température, et si primitivement tout le carbone de la croûte extérieure de la terre a existé à l'état de diamant, il a fallu que la terre subisse un long embrasement pour que sa transformation ait lieu sur la presque totalité du globe; le peu qu'il en est resté à l'état natif n'a dû sans doute sa conservation qu'à son infusibilité et surtout à sa qualité de corps très-mauvais conducteur du calorique.

Le caractère du carbone mixte est d'être beaucoup plus léger que le carbone pur, et de plus, opaque et noir. On en distingue plusieurs variétés : 1° Le graphite ou plombagine, qui présente des paillettes cristallines d'un gris métallique agrégées les unes aux autres et dont la réunion forme des masses assez tendres pour se laisser tailler au couteau. Sa densité varie de 1,80 à 2,09; il conduit bien l'électricité et ne brûle qu'à une haute température. Ce carbone a d'ailleurs un toucher gras, et ses angles frottés sur le papier laissent des traces cendrées; propriétés qui le font employer à la confection des crayons. 2° Le carbone obtenu par la combustion incomplète de la houille et qu'on nomme coke. Le coke pulvérisé, qui retient toujours quelques particules métalliques, possède des densités variables entre 1,60 et 2,00. 3° Le charbon de bois qui conserve la texture du corps organisé qui lui a donné naissance, le poids spécifique de sa poudre est, d'après Rumfort, 1,50. Il n'est d'ailleurs jamais pur puisqu'il retient les substances minérales contenues dans le bois. Il est mauvais conducteur du calorique, aussi peut-on allumer un charbon par un bout en tenant l'autre avec la main sans risquer de se brûler. Il est aussi mauvais conducteur de l'électricité, mais il devient conducteur par la calcination.

Le charbon des matières animales est en général poreux, brillant, et jouit de la propriété d'absorber les gaz et d'opérer dans les liquides la précipitation de certains composés. Le charbon végétal jouit aussi de ces propriétés à un degré moindre. Nous reviendrons sur le charbon étudié à ce point de vue dans la chimie organique.

### BORE.

Atome : B = 136,15 et 4 volumes.

Proportion : B<sup>2</sup> = 272,50 et 8 volumes.

Densité primitive 2,27.

Le bore n'est pas abondant dans la nature. On le trouve combiné à l'oxygène dans l'acide borique et dans les sels formés par cet acide et les bases, principalement dans le borate de soude, appelé vulgairement borax.

Le bore, par la décomposition d'un borate par la pile, se rend au pôle négatif. Il se combine de préférence avec l'oxygène, le chlore et le fluor, qui sont les corps oxiques les plus énergiques. C'est donc bien un élément dont l'affinité est naturellement basique.

L'atome du bore, dont le poids est 136,15, prend 4 volumes dans les combinaisons neutres et solides; nous ignorons si ce sont des volumes secondaires comme les 4 volumes de l'atome de carbone, corps avec lequel il a quelque analogie. Ces volumes et la densité qui en résulte seront démontrés dans l'examen du biborate de soude, en traitant de l'acide borique qui paraît être un acide à base de bore et d'hydrogène, à l'état naturel.

Davy en Angleterre et Guy-Lussac et Thénard en France sont parvenus en même temps à retirer de l'acide borique le principe fixe combustible qui forme sa base; ce principe n'est autre que le bore mixte. Il n'est pas connu à l'état simple.

### BORE MIXTE. B El.

Le bore combiné à l'électrile, et qui est considéré jusqu'ici comme étant le corps simple, est obtenu sous la forme d'une poudre d'un brun verdâtre. On le prépare en mélangeant dans un tube de verre, fermé par un bout, de l'acide borique desséché et pulvérisé avec du potassium, et favorisant la réaction par une température suffisante, le potassium s'empare de l'oxygène d'une partie de l'acide borique pour se transformer en oxyde et forme avec l'autre partie un borate. On obtient ainsi un magma qui, par un lavage à l'eau distillée, donne une dissolution de borate de potasse d'une part, et de l'autre, du bore à l'état de poudre



brune très-fine qu'on recueille sur un filtre et qu'on fait sécher après l'avoir convenablement purifiée par des lavages.

Le bore mixte chauffé au contact de l'air prend feu et donne naissance à de l'acide borique. Dans le gaz hydrogène, au contraire, il reste inaltérable et ne se fond pas même à la chaleur rouge.

### PHOSPHORE.

Atome :  $P = 200$  et 4 volumes.

Proportion :  $P^2 = 400$  et 8 volumes.

Densité primitive 3,55.

Le phosphore usuel, qu'on obtient à l'état mou comme la cire par les procédés ordinaires, n'est pas le phosphore simple; ce corps à l'état simple n'a pas été isolé, mais on le reconnaît dans ses composés. Son poids spécifique est double de celui du phosphore libre. Son affinité est franchement basique, puisqu'il forme des composés stables avec l'oxygène, tandis que le phosphore mou possède l'affinité oxique, par suite de sa combinaison au fluide électrique avec prédominance de ce dernier corps.

Les chimistes qui formulent par équivalents prennent celui du phosphore = 400, parce qu'ils supposent que le phosphore avec ce poids s'unit à 5 atomes d'oxygène dans l'acide phosphorique, tandis qu'en réalité l'acide phosphorique naturel n'est pas ainsi composé. Mais en admettant même cette composition, comme nous avons démontré que les autres métalloïdes, analogues au phosphore, offrent 4 volumes par atome dans leurs combinaisons solides et neutres avec une chaleur spécifique atomique = 40, et que le phosphore pour l'équivalent = 400, offre 8 volumes et une chaleur spécifique atomique = 80, il faudrait encore en conclure que l'atome réel n'est que la moitié ou 200.

### PHOSPHORE MIXTE. $P\text{El}^2$ .

Ce corps mixte, formé par la combinaison du phosphore simple au fluide électrique avec prédominance de ce dernier, a été découvert par le chimiste allemand Brandt, en 1669.

Le phosphore est en été mou et flexible, mais il devient cassant lorsqu'il est refroidi à la température de la glace. Il est ordinairement jaunâtre et demi-transparent; cependant sa couleur peut

varier sous certaines influences : on considère ces changements comme un nouvel arrangement de ses molécules, parce qu'il conserve toujours le même poids ; mais nous croyons qu'il y a plutôt variation dans les proportions d'électrile combiné au phosphore.

La préparation du phosphore est fondée sur sa volatilité au moyen de la chaleur. On introduit du phosphate acide de chaux desséché et mélangé de charbon dans une cornue de terre, et en élevant graduellement la température, on arrive à opérer une décomposition du phosphate acide en phosphate neutre, ce qui met de l'acide phosphorique en liberté ; alors l'acide rencontrant du charbon lui cède son oxygène, ce qui produit du phosphore libre qui se volatilise et vient se condenser dans un vase à moitié rempli d'eau tiède disposé à cet effet au bout du col de la cornue.

Le phosphate acide de chaux, nécessaire à cette préparation, s'obtient en ajoutant à 5 parties de cendres d'os, 2 parties d'acide sulfurique à 66°, et 15 à 20 parties d'eau ; ce mélange, au bout de 24 heures, contient du sulfate de chaux qui s'est formé aux dépens du phosphate de chaux contenu dans les os, et du phosphate acide de chaux, très-soluble dans l'eau, qu'on sépare du sulfate de chaux par la filtration, la pression dans des sacs et l'évaporation.

Le phosphore, recueilli dans l'eau chaude à 40°, reste liquide, et il peut être, en cet état, filtré dans une peau de chamois, puis moulé en baguette dans des tubes de verre où il se solidifie par le refroidissement.

Le phosphore solide a une densité de 1,77 environ ; il fond à 43°, et entre en ébullition à 290°. Sa vapeur, dont la densité comparée à celle de l'air est 4,526, est incolore.

Le phosphore a une très-grande tendance à se combiner avec l'oxygène, et par suite il brûle dans l'air à la température ordinaire et dans le gaz oxygène ; sa combustion est lente, il est vrai, mais elle est sensible par les vapeurs blanches qu'il dégage, et la lumière qu'il produit lorsqu'on le place dans l'obscurité. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à 60°, dans les mêmes gaz, c'est alors une combustion vive qui se produit, et, chose remarquable, le phosphore mixte étant un produit oxique par l'électrile, les produits de la combustion du phosphore par l'oxygène sont des acides ; c'est-à-

dire que dans la combustion chaque équivalent d'électrile peut être remplacé par un équivalent d'oxygène. Ainsi le phosphore mixte  $P\text{ El}^2$ , en se combinant à 2 atomes de gaz oxygène,  $O\text{ El}$ , donne l'acide phosphoreux  $P\text{ O}^2 + 2\text{ C}^*$ , un équivalent d'acide phosphoreux et deux équivalents de calorique.

Les autres métalloïdes qui sont oxygènes à l'état mixte, tels que l'arsenic, le soufre et le sélénium, se combinent à l'oxygène dans les mêmes conditions.

Nous verrons que le phosphore forme aussi des combinaisons stables avec le chlore et l'azote. Quant à ses combinaisons avec l'hydrogène, qui ont lieu en trois proportions et sont très-remarquables, ce ne sont point des combinaisons par combustion, mais de simples alliages de métalloïdes qui sont très-peu stables, et dont les éléments sont aussi combustibles qu'à l'état de liberté. Il en est de même pour ses combinaisons avec le soufre, et l'on remarque même que les phosphures de soufre sont encore plus inflammables que le phosphore isolé.

#### ARSENIC.

Atome :  $As = 468,75$  et 4 volumes.

Proportion :  $As^2 = 937,50$  et 8 volumes.

Densité primitive 7,84.

Malgré l'apparence métallique de l'arsenic mixte, on est forcé de le placer parmi les métalloïdes à cause de ses propriétés qui correspondent à celles du phosphore et du soufre. Il a surtout avec le phosphore de grandes analogies.

L'arsenic est très-abondant dans la nature et se rencontre ordinairement combiné aux métaux et jouant le rôle d'un corps oxygène; il forme ainsi avec les métaux basiques des arséniures en proportions définies. C'est par une première combinaison au fluide électrile avec prédominance de ce dernier corps qu'il acquiert l'affinité oxygène, car par lui-même c'est un corps naturellement basique, et dans les arsénates neutres où il joue le rôle de base, on peut voir qu'il est ramené à un volume moindre qu'à l'état de liberté.

Il résulte de l'examen que nous avons fait de l'arséniate de cobalt et de l'arséniate de chaux (p. 416), que la grande proportion d'arsenic a bien 12 volumes dans les composés où ce corps

joue le rôle d'acide, et 8 volumes dans les sels neutres, ce dernier nombre exprimant son volume normal. Nous avons vu d'ailleurs que le phosphore, pour son double atome, possède également 12 volumes à l'état oxique, et 8 dans les sels neutres, que le soufre oxique, pour son atome simple, possède 6 volumes à l'état oxique, et 4 à l'état basique, et cette concordance démontre la vérité des déterminations.

L'arsenic doit en conséquence avoir pour densité à l'état basique 7,81, et à l'état oxique 5,18.

L'arsenic métalloïde ayant pour chaleur spécifique observée 0,0814, et ce nombre  $\times 468,75$ , donnant 38,149, il est démontré que le poids 937,50 indique l'atome double.

#### ARSENIC MIXTE. $\text{As El}^2$ .

L'arsenic mixte est souvent considéré comme un métal. Sa couleur est un gris d'acier avec beaucoup d'éclat. Il est cassant et se réduit facilement en poudre. Il se sublime au rouge sombre sans se fondre. Son poids spécifique est 5,70, et il atteint 6, par des effets de chaleur et de pression, ce qui dénote l'état oxique avec une tendance à la réduction dans le dernier cas.

La vapeur d'arsenic est incolore et possède une odeur d'ail très-caractéristique; son poids spécifique comparé à celui de l'air est 40,37, ce qui donnerait deux atomes par volume de vapeur, si ce mode de détermination avait quelque valeur; mais il se montre en désaccord constant avec les autres règles de détermination et doit être écarté. La vapeur d'arsenic se dépose toujours sous forme de cristaux sur les corps qui la refroidissent, et c'est par sublimation dans des cornues dont on ne chauffe que l'extrémité inférieure qu'on purifie ce corps.

L'arsenic est oxydable à l'air humide, à la température ordinaire, et donne une poussière noirâtre; s'il est chauffé dans l'air ou le gaz oxygène, il brûle avec une flamme livide, et donne pour produit de l'acide arsénieux, vulgairement appelé *arsenic*.

La préparation de l'arsenic métallique se fait en grand dans les arts en décomposant un minéral nommé mispickel, contenant de l'arsenic, du soufre et du fer. On place cette matière mélangée de quelques morceaux de fer dans des tuyaux en terre cuite recouverts par un bout d'un tuyau plus large servant de récipient, et plusieurs

de ces appareils étant placés dans un fourneau on les chauffe au rouge, de manière à transformer le soufre en sulfure de fer et à dégager l'arsenic qui vient se condenser au dehors dans le récipient. Pour le purifier, on le distille une seconde fois avec de la poudre de charbon qui a pour effet de réduire l'oxyde qui se serait formé.

### SOUFRE.

Atome :  $S \equiv 200$  et 4 volumes.

Densité primitive 3,535.

Le soufre est l'un des corps basiques les plus importants à étudier, à cause de ses nombreuses combinaisons. Il est abondant dans la nature et il s'offre tantôt à l'état mixte libre, tantôt dans les sulfures et dans les sels. Il n'est pas connu à l'état simple, et pour l'apprécier, il faut le prendre à l'état mixte, où il possède 2,05 de densité, et le suivre dans les combinaisons où il remplit divers rôles. Lorsqu'il s'unit comme base, on peut constater qu'il prend la densité 3,535 et 4 volumes par atome, tandis que dans les sulfures où il entre avec son état oxique, sa densité n'est que 2,222 avec 6 volumes. Mais qu'on vienne à enflammer le sulfure, il en résulte un sulfate dans lequel le soufre reprend sa densité normale 3,535 et ses 4 volumes par atome.

Cette densité normale du soufre est fort remarquable en ce qu'elle est exactement la même que celle de l'oxygène et du phosphore. Jusqu'ici on a bien fait remarquer que les poids atomiques du soufre et du phosphore sont doubles de celui de l'oxygène, mais au delà la comparaison n'était plus possible, on connaissait l'oxygène à l'état gazeux seulement, le soufre avec 2,05 de densité, et le phosphore avec 4,77. C'est à nous, par la détermination des volumes des corps combinés, qu'appartient d'avoir établi que non-seulement leurs poids atomiques sont en rapports simples, mais que leurs volumes primitifs, leurs densités et leurs chaleurs spécifiques sont dans les mêmes rapports. Ainsi nous trouvons dans leurs combinaisons neutres et solides :

	Poids atomique.	Volume.	Densité.	Chaleur spécifique atomique.
Oxygène	100	= 2	3,533	20.
Phosphore	200	= 4	3,335	40.
Soufre	200	= 4	3,535	40.

Autrefois; Dulong, dans son cours, nous entretenant de vues philosophiques, appelait notre attention sur une théorie qui tendait à ramener les corps élémentaires à une matière unique, et nos déterminations de ces trois corps l'auraient sans doute intéressé à ce point de vue. Nous sommes loin de cette théorie unitaire, et cette ressemblance dans les poids atomiques, les volumes, etc., ont pour nous une cause appréciable, la densité. Nous avons démontré, en traitant des proportions chimiques, que les atomes ou équivalents réels des corps possèdent des formes cristallines à l'état solide et que leurs volumes sont dans des rapports simples ou multiples simples, comme 3, 4 et 6; il en résulte que beaucoup de corps ont le même volume atomique, et que s'ils ont par hasard la même densité, ils sont dans les conditions de l'oxygène, du phosphore et du soufre.

Le soufre, tel que nous l'obtenons à l'état de liberté, se combinant à certaines bases à la manière de l'oxygène et des acides, on pourrait douter de son affinité basique; mais il faut considérer que c'est seulement le soufre mixte par combinaison à l'électrile, et avec prédominance de ce dernier corps, qui contracte ces unions; qu'alors le soufre simple n'est que la base de ce composé mixte qu'on peut appeler un acide par l'électrile. En effet, le soufre mixte est facilement brûlé par le gaz oxygène et donne un produit stable qui n'est plus susceptible de combustion, l'acide sulfureux; tandis que les composés que le soufre forme avec les corps basiques sont de simples sulfures, corps éminemment combustibles dans leurs deux éléments. Dans ses combinaisons il ne joue donc pas le rôle des corps oxygènes naturels, comme l'oxygène, le chlore, le brome et l'iode, mais bien celui d'un corps basique uni à l'électrile avec prédominance de ce corps impondérable.

Enfin, si l'on décompose de l'acide sulfurique concentré par l'action des deux courants de la pile, transmis dans le liquide par des lames d'or ou de platine, on obtient un dépôt de soufre au pôle négatif, et ce dernier caractère tranche évidemment la question, puisque c'est là le signe caractéristique de tous les éléments basiques.

### SOUFRE MIXTE. S<sup>El</sup>.

Le soufre mixte par sa combinaison à l'électrile n'est autre que le soufre ordinaire qui se rencontre assez souvent pur et cristallisé en octaèdre dans le voisinage des anciens volcans, et le plus souvent à l'état de mélange terreux, d'où on le retire par la distillation.

En Sicile, où sont les mines de soufre les plus exploitées, on distille le soufre impur dans des pots en terre, et on le recueille dans des vases semblables auxquels les premiers communiquent par un conduit latéral. Les pots chargés de terre soufrée sont dans un fourneau et chauffés graduellement jusqu'à ce que tout le soufre soit volatilisé et rendu dans le récipient. De là on le fait couler dans des baquets contenant de l'eau froide où il se solidifie. Mais ce soufre n'est pas traité avec assez de soin, et pour l'obtenir pur il est encore soumis plus tard à une autre distillation qui l'amène à un état de pureté suffisant pour les arts où il est employé.

Ainsi purifié, le soufre est obtenu sous deux états : s'il a été condensé à une température moindre que 110 degrés, il est à l'état de poudre jaune que l'on nomme fleur de soufre ; si au contraire la température dépasse ce chiffre, qui indique la température de fusion, le soufre s'est fondu, et il est alors recueilli dans des moules, où il prend la forme de cylindres, qui l'ont fait surnommer soufre en canons. Le soufre ainsi solidifié a pour densité 2,087, et présente un assemblage de cristaux dont la pointe est terminée vers le centre du canon.

Les cristaux de soufre qu'on obtient en dissolvant ce corps dans le sulfure de carbone qu'on laisse ensuite évaporer lentement, sont des octaèdres transparents et inaltérables à l'air, semblables en tout au soufre natif ; mais le soufre fondu et refroidi lentement cristallise en longues aiguilles prismatiques.

On appelle dimorphes ou polymorphes les corps qui comme le soufre ont la propriété de cristalliser sous des formes appartenant à des systèmes différents et incompatibles entre eux.

Le soufre solide frotté avec une étoffe de laine sèche et chaude se charge d'électrile, comme la gomme laque et la résine. Il est mauvais conducteur du calorique, et c'est sans doute à cette propriété,

jointe à son peu de solidité, qu'il doit de craquer lorsqu'on lui fait sentir la chaleur de la main.

Le soufre mixte doit être formé par l'union d'un atome de soufre à deux atomes d'électrile. On voit en effet que ce composé est de nature oxygène par prédominance de l'électrile, puisqu'il se combine aux corps mixtes basiques en jouant le rôle d'acide, tandis que sa combustion dans l'air ou dans le gaz oxygène l'amène directement à former de l'acide sulfureux  $\text{SO}_2$  : l'élément impondérable oxygène  $\text{El}^2$  étant remplacé par l'élément pondérable  $\text{O}^2$ . Nous savons en effet qu'un corps mixte sans prédominance, comme le gaz hydrogène, ne passe par la combustion dans l'air, qu'au composé  $\text{H}_2\text{O}$ , sans qu'on puisse arriver directement par la combustion à  $\text{H}_2\text{O}^2$ . Ces raisons servent également d'appui aux formules des autres métalloïdes mixtes et oxygènes par prédominance de l'électrile, tels que le phosphore, l'arsenic et même le carbone, puisqu'il est susceptible de former des carbures et de passer à la combinaison  $\text{CO}_2$  constituant l'acide carbonique par la combustion dans l'air et dans le gaz oxygène.

Le soufre chauffé à 111 degrés se fond en un liquide d'un jaune clair parfaitement limpide ; à 160° il devient visqueux et sa couleur passe au brun ; à 200°, on peut retourner le vase qui le contient sans qu'il s'en échappe, et sa couleur jaune passe au brun foncé ; enfin, chauffé à 400°, il redevient fluide, entre en ébullition et se transforme en un gaz d'un jaune brun, dont la densité comparée à celle de l'air est 6,654.

Lorsque l'on chauffe le soufre au-dessus de 200 degrés et qu'on le verse en filet dans de l'eau froide, on obtient une masse spongieuse, molle et élastique, de couleur brune, qui peut être moulée pendant plusieurs jours. Le soufre revient ensuite peu à peu à sa couleur et à sa dureté ordinaires.

Berzélius classe en trois états allotropiques les diverses modifications du soufre ; mais lorsqu'on sait que c'est une combinaison de soufre pur à l'électrile, et que ce composé, soumis à différentes températures, peut varier de composition, on penche plutôt à attribuer à une modification réelle les variations de couleur et de consistance, qu'à un arrangement varié des molécules.



### SÉLÉNIUM.

Atome :  $\text{Se} = 491$  et 4 volumes.

Densité primitive 8,48.

Cet élément a été découvert par Berzélius qui l'a isolé à l'état mixte. Il est rare dans la nature, on ne le rencontre guère que dans les sélénures de plomb, de cuivre et de mercure; composés dans lesquels il paraît avoir 6 volumes par atome à l'état oxique, et seulement 4 à l'état basique primitif. Ce serait juste le même volume que l'atome de soufre, avec lequel il présente d'ailleurs des analogies; car il prend, comme le soufre, les états solides, liquides et gazeux. Brûlé par l'oxygène, il donne deux acides correspondants, pour les proportions d'oxygène et les propriétés, aux acides sulfureux et sulfurique; et avec l'hydrogène un composé combustible analogue à l'hydrogène sulfuré.

#### SÉLÉNIUM MIXTE. Sé El.

Le sélénium a été découvert par Berzélius dans un dépôt rouge laissé par la combustion du soufre de Falhun, servant à la fabrication de l'acide sulfurique; le procédé qu'il a dû employer pour le séparer du soufre et de sept métaux contenus dans ce dépôt est fort compliqué et a été remplacé par le traitement direct du sélénure de plomb et d'autres sélénures métalliques naturels.

On commence par réduire le sélénure en poudre et à le laver avec de l'acide chlorhydrique étendu, pour enlever les carbonates terreux; il est ensuite séché et calciné avec poids égal de terre carbonisée (flux noir) dans un creuset, le mélange étant recouvert d'une couche de charbon en poudre, la chaleur est poussée au rouge modéré et maintenue pendant une heure. Par cette calcination, le sélénium abandonne son métal et se combine au potassium, en formant un sélénure de potassium soluble, qu'on retire de la masse pulvérisée par un lavage à l'eau chaude à vase fermé. Ce sélénure colore l'eau en rouge brun, le métal et le charbon non brûlé restent sur le filtre. Le liquide brun filtré est alors mis dans des capsules plates exposées à l'air, dont l'action transforme le potassium en oxyde soluble, tandis que le sélénium vient à la surface du liquide sous forme d'une masse grise semblable à du graphite. Il est alors

recueilli, lavé, desséché et distillé dans une cornue de verre sur un bain de sable.

Le sélénium mixte obtenu par distillation prend une surface miroitante de couleur foncée, tirant sur le brun rougeâtre, sa cassure est conchoïde et vitreuse, les bords de la cassure sont translucides et paraissent rouges. Pulvérisé, il est également rouge; chauffé à 250 degrés, il se liquéfie, et si on le maintient quelque temps à une température de 97° dans une étuve, il prend l'apparence métallique; à 700°, il se transforme en un gaz d'un beau jaune. À l'état solide sa densité est égale à 4,5, mais lorsqu'il a été fondu et refroidi lentement, elle s'élève à 4,8. Le sélénium est d'ailleurs mauvais conducteur du calorique et de l'électricité, caractères qui l'éloignent de la classe des métaux parmi lesquels le plaçait Berzélius.

Chauffé dans l'air, le sélénium mixte se distille sans s'altérer, mais si on l'allume il prend feu, et se transforme en acide sélénieux et oxyde de sélénium par une combustion assez vive, avec une flamme bleuâtre et une odeur fétide de choux pourri ou de rave, qui est caractéristique pour ce corps.

L'acide sélénieux, produit par la combustion du sélénium dans l'air ou dans le gaz oxygène, est gazeux, soluble dans l'eau, et sa solution, si l'on y ajoute de l'acide sulfurique, laisse précipiter du sélénium sous forme d'une poudre rouge.

#### SILICIUM.

Atome : Si = 266,7 et 4 volumes

Densité primitive 4,48.

Le silicium est l'un des corps les plus abondants sur la surface du globe. On le trouve combiné à l'oxygène dans le quartz, le cristal de roche, les grès, les sables, et dans une infinité de roches. Il n'a été obtenu qu'à l'état mixte.

L'examen que nous avons fait des silicates neutres, dans leurs densités et leurs chaleurs spécifiques, nous a conduit à déterminer la formule de l'acide silicique desséché par Si, O<sup>3</sup>, et l'atome de silicium du poids de 266,7 avec 4 volumes; il est ainsi comparable aux atomes de soufre, de bore, de phosphore, et des autres métalloïdes. Dans le cristal de roche, *acide silicique libre*, il paraît posséder 6 volumes, mais il faut attribuer les deux volumes excé-

dants à l'éthérile qui fait partie de ce composé tant qu'il n'est point entré en combinaison avec une base.

SILICIUM MIXTE. Si El.

Le silicium mixte s'obtient par la décomposition de l'acide silicique par le potassium ; la réaction de ces deux corps chauffés ensemble produit d'une part du silicate de potasse soluble, et de l'autre du silicium, mais celui qu'on obtient ainsi n'est pas pur. On préfère décomposer par le potassium une combinaison gazeuse de fluor et de silicium. Le produit de la combustion est une masse brune qui, jetée dans l'eau, dégage avec violence du gaz hydrogène, et laisse précipiter une poudre brune sur laquelle l'eau n'exerce plus aucune action, et qui n'est autre que du silicium mixte simplement mêlé à un sel peu soluble dont on parvient à se débarrasser par des lavages successifs.

Le silicium mixte bien séché est sous forme d'une poudre blanche ; il ne conduit pas l'électricité. Chauffé en vase clos, il ne se fond pas, mais il devient plus dense et plus foncé en couleur ; chauffé à l'air, il s'enflamme et donne de l'acide silicique pour résidu de la combustion, mais une forte partie de la substance ne brûle pas, par la raison qu'elle se trouve bientôt enveloppée par la silice, et mise ainsi hors du contact de l'oxygène de l'air.

D'après Berzélius, la combustion du silicium mixte dans le gaz oxygène, même lorsqu'on a eu soin préalablement de le chauffer presque jusqu'au rouge dans le vide et qu'il ne doit plus contenir d'humidité, s'accompagne de la formation d'une certaine quantité d'eau, et l'on aperçoit une faible flamme à sa surface ; d'où l'on conclut qu'il contient de l'hydrogène.

Lorsqu'il a été calciné dans un creuset de platine muni de son couvercle, que cet hydrogène a pu se brûler au moyen d'une température modérée qu'on pousse ensuite au rouge blanc, et qu'on a enlevé par l'acide fluorhydrique la silice qui a pu se former, on obtient un silicium couleur chocolat foncé absolument incombustible dans l'air et dans le gaz hydrogène, à quelque température que ce soit.

Le silicium forme avec le soufre un composé blanc terreux qui n'est stable que dans l'air sec, comme la plupart des composés

dérivant du même genre, et se décompose quand on le jette dans l'eau avec un grand dégagement de gaz hydrogène sulfuré : l'eau, étant décomposée, fournit l'oxygène nécessaire à la formation de l'acide silicique et l'hydrogène qui s'unit au soufre. Mais il y a dans ce cas, ceci de remarquable; que l'acide silicique, ordinairement insoluble dans l'eau, se maintient dissous et forme une gelée quand on évapore l'eau. Nous rechercherons la cause de cette solubilité en traitant de cet acide.

## MÉTAUX.

Les corps simples basiques qui nous restent à examiner présentent en général, à l'état mixte, l'éclat métallique, la densité, l'opacité et la fusibilité qui caractérisent les métaux usuels. Les autres corps mixtes, précédemment étudiés, conduisent mal le calorique et l'électricité; les métaux, au contraire, se distinguent par la facilité avec laquelle ils conduisent ces corps impondérables, et cette différence de propriétés est encore caractéristique. Beaucoup de métaux jouissent aussi de la malléabilité et de la ténacité, ou de la propriété de s'étendre sous le marteau et de porter des fils qui supportent de forts poids sans se rompre.

Relativement à leurs propriétés chimiques, les métaux présentent entre eux d'assez grandes différences : les uns s'oxydant à la température ordinaire, les autres par une élévation de température, et d'autres enfin, en vertu de leurs affinités puissantes pour l'électrile, résistant à toute influence pour rester à l'état mixte. Ces caractères nous serviront à les grouper sans cesser de les étudier dans chaque série, selon l'ordre de leur plus grande affinité pour l'électrile, qui se trouve précisément être celui de leur résistance à l'oxydation.

Les métaux s'unissent entre eux et forment des alliages dont quelques-uns offrent des proportions définies. Ils s'unissent aussi aux métalloïdes oxiques par l'électrile, tels que le phosphore, le soufre et le sélénium. Avec les corps oxiques ils forment de véritables combinaisons par combustion, lorsqu'ils se rencontrent aux états mixtes comburant et combustible : c'est ainsi qu'avec l'oxygène, le chlore, le fluor, le brome et l'iode, ils forment les oxydes, les chlorures, les fluorures, les bromures et les iodures; l'azote faisant exception.

Nous avons exposé précédemment sur quelles bases se déterminaient les atomes des corps élémentaires et expliqué que deux atomes bien déterminés, l'un oxique et l'autre basique, en se combinant, devaient perdre toute affinité et donner un composé neutre, et que le moyen de contrôle de cette détermination de l'atome par la capacité était l'examen de la chaleur spécifique; qu'alors les protoxydes métalliques donnant un composé d'affinité basique dans lequel la chaleur spécifique atomique de l'oxygène = 20 quand celle du métal = 40, il convenait de diviser par deux les atomes des métaux déterminés par le rapport de la base à l'oxygène dans le premier oxyde, cette détermination admise jusqu'ici étant contraire à toute raison. (Voir le troisième Mémoire de l'Introduction.)

Cette division par deux des poids atomiques des métaux nous a conduit à plusieurs résultats remarquables : 1° les propriétés des composés se prévoient avec la plus grande facilité; ainsi, si nous combinons un atome d'oxygène à l'équivalent ordinaire d'un métal quelconque, nous trouvons naturel d'avoir un protoxyde fortement basique, car notre formule  $M^2 O$  nous a annoncé que le corps basique doit dominer; avec la formule  $M^4 O^3$ , qui représente un sesquioxyde, nous concevons l'état basique à un degré moindre, enfin nous constatons que le bioxyde  $M^2 O^2$  présente le caractère d'indifférence absolue indiqué par la formule.

2° Nous voyons encore qu'il y a un rapport extrêmement simple entre les volumes solides des corps qui se combinent atome pour atome, ainsi, avec la formule  $M^2 O^2$  en atomes réels, on trouve en volumes : 1<sup>re</sup> série M 5 v. O 4 v.; 2<sup>e</sup> série M 4 v. O 4 v.; 3<sup>e</sup> série M 6 v. O 4 v., ce qui est certainement encore un signe de bonne détermination, car, ainsi que nous l'avons expliqué, le rapport des volumes atomiques est la cause des proportions définies observées dans la limite des affinités.

3° En ramenant l'atome à ces volumes très-simples, on arrive à pouvoir calculer la densité des corps dans leurs composés neutres bien formulés; il suffit de diviser le poids atomique par le volume augmenté de moitié. On obtient également le poids atomique calculé, en multipliant la densité d'un corps par son volume augmenté de moitié.

Les métaux, ainsi que nous l'avons démontré, se divisent naturel-

lément en trois séries par les volumes de leurs atomes, qui sont entre eux comme 3, 4 et 6 dans les sels neutres, et nous les étudierons ainsi classés. En examinant bien cette classification, on verra qu'elle réunit les métaux par ces grandes analogies qui caractérisent les familles naturelles, et qu'il n'y aura plus qu'à subdiviser les plus nombreuses quand elles seront mieux étudiées. Ainsi, dans chaque série ou famille les atomes ont non-seulement le même volume, mais tous ont la même chaleur spécifique atomique, et lorsqu'ils sont au même degré d'oxydation, ils doivent aussi être isomorphes, et par conséquent se remplacer dans les sels sans en changer les formes cristallines. Dans la première série, cet isomorphisme est constaté pour les six métaux qui la composent, et dans les deux autres les cas constatés sont assez nombreux pour croire que le principe est vrai.

### PREMIÈRE SÉRIE.

MÉTAUX DONT LES ATOMES OCCUPENT 4 1/2 VOLUME A L'ÉTAT SOLIDE  
DE COMBINAISON ET 3 VOLUMES PAR PROPORTION.

#### CHROME.

Atome :  $\text{Cr} = 164$  et 4 1/2 volume.

Proportion :  $\text{Cr}^2 = 528$  et 5 volumes.

Densité primitive 7, 40.

Le chrome est un élément peu répandu, et qu'on ne rencontre dans la nature qu'à l'état de combinaison. Ordinairement il est passé à l'état d'oxyde et combiné au fer ou au plomb dans les minéraux nommés fer chromé et plomb rouge.

Le chrome est de tous les métaux de cette série celui qu'on sépare le plus difficilement de l'oxygène avec lequel il est combiné. Ses composés sont, en général, colorés en jaune, rouge et vert, ce qui fait qu'ils sont usités en peinture.

Nous avons cherché le volume de la proportion de chrome dans son sesqui-oxyde cristallisé, et nous avons trouvé 12 volumes pour  $\text{Cr}^3\text{O}^3$ , dont 6 volumes pour  $\text{Cr}^3$ ; ce qui donne bien 5 volumes pour  $\text{Cr}^2$ , la proportion simple. Le même volume se retrouve dans le chromate de plomb naturel et dans le chromate de potasse. La densité normale du chrome combiné qu'on obtient en divisant

656 par 9 = 7,4, tandis que la densité du métal libre, tel qu'on l'obtient, n'est que 5,9 à 6 ; mais nous expliquerons cette différence.

#### CHROME MÉTAL, Cr El.

En chauffant au feu de forge dans un creuset brasqué un mélange intime de 80 parties de sesqui-oxyde de chrome et 20 de charbon, on obtient du chrome carburé en grains réunis sans fusion. Pour affiner ce métal, on le réduit en poudre dans un mortier d'acier, en y ajoutant quelques centièmes d'oxyde vert de chrome, et l'on soumet de nouveau ce mélange, placé dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle et recouvert d'un second creuset de terre brasque, au feu de forge le plus violent qu'on puisse produire : à cette température l'oxygène de l'oxyde se combinant au carbone du métal, celui-ci est purifié et se retrouve au fond du creuset en morceaux compactes d'un gris blanc. Ce métal est dur, cassant et brillant quand il est poli. Sa densité est de 5,9 à 6 ; mais comme ce métal reste poreux et plutôt agglutiné que fondu, on doit considérer ces chiffres comme trop faibles.

Le chrome métal n'est point attaqué par l'air sec à la température ordinaire, mais au rouge il s'oxyde promptement. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, avec dégagement de gaz hydrogène.

On obtient aussi le chrome à l'état de métal parfait en décomposant son chlorure par le sodium, suivant la méthode employée par M. Deville pour l'extraction de l'aluminium.

Le chrome, en se combinant à l'oxygène, forme un protoxyde  $\text{Cr}^2\text{O}$ , un sesqui-oxyde  $\text{Cr}^4\text{O}^3$ , un bioxyde neutre  $\text{Cr}^2\text{O}^2$ , et de plus un oxyde  $\text{Cr}^2\text{H O}^4$ , connu sous le nom d'acide chromique hydraté.

#### MANGANÈSE.

Atome :  $\text{Mn} = 172,55$  et 1 1/2 volumes.

Proportion :  $\text{Mn}^2 = 544,70$  et 5 volumes.

Densité primitive 7,66.

Le manganèse se rencontre communément dans la nature, combiné soit à l'oxygène, soit au soufre ; c'est un corps éminemment basique, et qui retient l'oxygène en combinaison avec une grande force.

Nous avons démontré, par l'examen de son carbonate et de son sulfate, les 3 volumes de sa proportion (p. 105 et 151).

Ce métal se combine à l'oxygène dans cinq proportions, et forme deux oxydes basiques, un oxyde neutre et deux acides; ce qui démontre qu'il n'y a pas de métaux acidifiables proprement dits, et que les propriétés variables des oxydes métalliques dépendent des rapports entre les atomes combinés, tant pondérables qu'impondérables. Les corps élémentaires ayant des affinités invariables, évidemment ne peuvent se modifier par eux-mêmes, mais ils dominent ou sont dominés par les affinités propres des corps avec lesquels ils se combinent : les deux acides contiennent d'ailleurs, comme nous le démontrerons, un élément de plus, l'hydrogène.

#### MANGANÈSE MÉTAL. Mn El.

On obtient le manganèse à l'état de métal libre en réduisant son protoxyde par le carbone et le borax. Cet oxyde de manganèse peut se préparer en calcinant du carbonate de manganèse dans un creuset fermé : on mélange alors 100 parties de ce protoxyde avec 40 parties de charbon de bois pulvérisé, et autant de borax fondu, puis on calcine le tout au feu de forge dans un creuset brasqué : le métal se réunit en culot au fond du creuset. Ce métal a cependant besoin d'être purifié en le fondant avec une petite quantité de carbonate de manganèse dans un petit creuset de porcelaine bien fermé, placé dans un creuset de terre recouvert et luté. Cette dernière opération lui enlève du carbone qu'il tenait en combinaison.

Le manganèse possède un peu de ductilité; on peut le limer, mais il se brise sous le choc du marteau. Sa cassure est grise, brillante et grenue. Il ne fond qu'à une très-haute température : sa densité, observée à cet état de fonte, est de 8 environ. Par la division du poids de la proportion, 344,70, par le volume augmenté de moitié 4,5, on obtient pour densité calculée 7,66 : c'est un léger désaccord ; mais si l'on considère qu'en général un métal libre a une densité moindre ou tout au plus égale à la densité du métal combiné, on devra vérifier sévèrement le poids atomique du manganèse, qui pourrait être plus élevé et approcher de 180.



Le manganèse s'oxyde facilement à l'air humide. Il décompose l'eau lentement à la température ordinaire et dégage du gaz hydrogène. A 100 degrés la décomposition de l'eau est très-vive.

Pour le conserver, on le place ordinairement sous l'huile de naphte, ou, mieux, dans des tubes de verre fermés à la lampe. Ce métal, qu'on place toujours près du fer, n'est nullement magnétique.

#### FER.

Atome :  $\text{Fe} = 475$  et  $4\frac{1}{2}$  volume.

Proportion :  $\text{Fe}^2 = 550$  et 5 volumes.

Densité primitive 7,77.

Le fer est très-réparti à la surface du globe; on le trouve rarement à l'état natif, mais presque toujours à l'état d'oxyde, de carbonate et de sulfure.

Il forme trois combinaisons principales avec l'oxygène : 1° le protoxyde  $\text{Fe}^2\text{O}$ , qui est une base énergique; 2° le sesqui-oxyde  $\text{Fe}^4\text{O}^3$ , qu'on nomme aussi peroxyde, base plus faible; 3° l'acide  $\text{Fe}^2\text{H O}^4$ . On connaît encore l'oxyde magnétique dont la formule est  $\text{Fe}^6\text{O}^4$ , mais il paraît formé du protoxyde  $\text{Fe}^2\text{O}$  et du sesqui-oxyde  $\text{Fe}^4\text{O}^3$ .

Le volume atomique du fer dans ses combinaisons a été démontré par l'examen de quelques-uns de ses sels et de ses composés binaires  $= 4\frac{1}{2}$  volume, ou 5 volumes pour la proportion  $\text{Fe}^2$  du poids de 550 (p. 151). Le poids de ce double atome, divisé par 4,5, donne la densité calculée 7,77, un peu supérieure à celle du métal libre qui varie de 7,60 à 7,74.

La chaleur spécifique du fer étant par l'observation  $= 0,44579$ , si on la multiplie par 550, le poids de la proportion, on obtient la chaleur atomique : 59,85, ce qui prouve que la proportion est bien prise.

#### FER MÉTAL. Fe El.

Le fer est le métal le plus utile à l'homme; il est connu de toute antiquité, et aucun autre métal ne peut le suppléer dans la plupart de ses emplois. On l'obtient ordinairement par la réduction de son carbonate et de ses différents oxydes dans les hauts-fourneaux. Ces minerais, préalablement grillés ou lavés, sont disposés par couches

avec du charbon de bois ou du coke et, sous l'influence de la haute température qui se produit dans ces appareils, l'oxygène du fer oxydé se combine au carbone et se volatilise, tandis que le fer, passant à l'état de fusion, se rend au fond du fourneau dans une cavité préparée d'où on le fait couler dans les moules disposés à l'extérieur.

Le produit ainsi obtenu est appelé fonte; c'est ordinairement une combinaison de fer et de petites quantités de carbone de silicium et de divers autres corps réduits par le charbon. En brûlant le carbone de la fonte par divers procédés, et battant les masses de fonte à demi fondues sous de gros marteaux, on obtient l'élimination du carbone et des corps étrangers qu'elle contient, et le produit est le fer malléable, plus ou moins pur, qu'on réduit en barres.

Le fer en barre le mieux préparé renferme encore, d'après Berzélius, près d'un demi pour cent de carbone, et environ un demi millième de silicium. Celui qui retient en outre de l'arsenic, du phosphore, du soufre ou du cuivre est cassant et de mauvaise qualité.

Pour obtenir le fer à l'état de grande pureté, on mêle de la limaille de fer avec un cinquième de son poids d'oxyde de fer, et ce mélange est placé dans un creuset de porcelaine avec un peu de verre pillé. On dispose ce premier creuset dans un grand creuset en terre qu'on lute avec de l'argile. On chauffe alors dans un fourneau au coke alimenté d'air par un soufflet, pendant une heure, et à la plus haute température que l'on puisse produire. Après le refroidissement on trouve un culot de fer pur au fond du creuset. Ce fer se distingue par sa blancheur et sa malléabilité.

On obtient aussi du fer pur en réduisant un oxyde de fer quelconque par un courant de gaz hydrogène à une haute température dans un tube de porcelaine.

Le bon fer ordinaire en barres est d'un gris clair, sa cassure varie selon le travail qu'il a subi; s'il a été forgé et étiré dans tous les sens, sa texture est à petits grains brillants. Dans le fer étiré en barres, elle est fibreuse ou lamelleuse. Les fers dont la cassure est grenue sont les moins estimés.

Le fer forgé a une densité moyenne de 7,65 à 7,75. S'il est pur sa ténacité est très-grande, un fil de 2 millimètres de diamètre supporte jusqu'à 250 kilogrammes. Cette ténacité est supérieure à celle de tous les autres métaux.

Le fer ne se fond qu'à la température de 1580 degrés du pyromètre. Il se ramollit avant de se fondre, et c'est à cet état de ramollissement, qu'il subit au rouge blanc, qu'on peut souder deux pièces de fer en les battant ensemble sous le marteau.

Le fer combiné au carbone, dans la proportion de 4 à 4,5 pour cent, constitue l'acier qui jouit de la propriété de prendre une très-grande dureté par la trempe. L'acier fondu qui contient 4,9 à 2 pour cent de carbone ne se laisse plus forger. Au-dessus de 2 pour cent, la combinaison de fer et de carbone constitue de la fonte, et par le refroidissement le métal abandonne des parcelles de graphite qu'on peut distinguer à la loupe.

Une des propriétés les plus remarquables du fer est d'être, plus que tout autre métal, attiré par l'aimant : c'est ce qu'on nomme sa propriété magnétique.

Un morceau de fer pur est transformé en aimant par l'approche d'un aimant naturel, mais il perd son aimantation par l'éloignement de l'aimant. L'acier au contraire, frotté contre un aimant, acquiert une aimantation qui persiste longtemps.

Les propriétés magnétiques du fer diminuent rapidement par l'élévation de température, au point qu'un boulet de fer chauffé au rouge blanc n'agit plus sur l'aiguille aimantée.

Le fer est inaltérable dans l'air sec à la température ordinaire, mais il s'oxyde dans l'air humide, et cette oxydation est fortement activée par l'acide carbonique que l'air renferme toujours.

Chauffé au rouge, le fer s'oxyde rapidement, et s'il est battu on en voit se détacher une pellicule noire, en petites écailles, formée presque entièrement de protoxyde de fer.

Le fer se dissout facilement dans les acides avec dégagement de gaz hydrogène par la décomposition de l'eau. La théorie de ce dégagement est assez simple à l'aide de la connaissance que nous avons des éléments impondérables. Un double atome de fer mixte étant représenté par  $\text{Fe}^2 \text{El}^2$ , on conçoit que passant au premier degré d'oxydation, il devient  $\text{Fe}^2 \text{El O}$ , c'est-à-dire qu'il a échangé un atome d'électrile contre un atome d'oxygène; mais cet électrile a pris la place de l'oxygène près de l'hydrogène, et l'atome d'hydrogène H est transformé en gaz hydrogène H El, qui se dégage.

### COBALT.

Atome :  $\text{Co} = 184,50$  et  $4 \frac{1}{2}$  volume.

Proportion :  $\text{Co}^2 = 369$  et 3 volumes.

Densité primitive 8,20.

Le cobalt se rencontre ordinairement dans la nature en combinaison avec l'arsenic, ou avec l'arsenic et le soufre et formant un arsénio-sulfure de cobalt.

Il forme avec l'oxygène deux oxydes : le protoxyde  $\text{Co}^2 \text{O}$  qui est fortement basique, et le sesqui-oxyde  $\text{Co}^4 \text{O}^3$  qui ne donne avec les acides que des combinaisons peu stables.

En étudiant les composés de cobalt (p. 432), nous avons démontré les 3 volumes de la proportion de deux atomes réels. L'atome réel a donc bien  $4 \frac{1}{2}$  volume comme le fer et le manganèse, et la densité calculée qui résulte de ce volume est bien 8,20. Le métal mixte, ainsi que nous le verrons, paraît offrir à l'état de liberté une densité un peu plus élevée.

La chaleur spécifique du cobalt a été trouvée de 0,10696; si on la multiplie par le poids de la proportion, on obtient le nombre 39,468 pour la chaleur spécifique atomique. La proportion est donc bien prise sur les deux atomes.

### COBALT MÉTAL. $\text{Co}$ El.

Le cobalt métal fut découvert par Brandt, en 1735, mais son oxyde était connu dès 1540, et servait à colorer en bleu le verre et la porcelaine.

Les oxydes de cobalt peuvent se réduire par le carbone comme les oxydes de fer, et l'on obtient pour produit de la fonte de cobalt.

Pour avoir du cobalt pur on calcine de l'oxalate de cobalt par un violent feu de forge dans un tube de porcelaine entouré d'argile et placé dans un creuset de terre. Le cobalt réduit se rassemble en un culot qu'on retire après le refroidissement.

Le cobalt pur est d'un gris d'acier; il peut être poli et prend alors une teinte blanche comme l'argent, sa cassure est d'un grain fin. A la chaleur rouge il devient un peu malléable, et ne se fond

qu'à une très-haute température. Sa densité, quand il a été fondu, est de 8,5.

Le cobalt n'est attaqué à froid ni par l'air ni par l'eau ; mais par la chaleur il s'oxyde lentement, et par une très-haute température, il brûle avec une flamme rouge. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

Le cobalt a été regardé comme magnétique par beaucoup de physiciens, mais on croit maintenant qu'il n'y a de magnétique que le cobalt mêlé de fer et de nickel, et que le cobalt pur n'est point magnétique.

#### NICKEL.

Atome : Ni = 484,85 et 4 1/2 volume.

Proportion : Ni<sup>2</sup> = 369,70 et 3 volumes.

Densité primitive 8,214.

Le nickel (niccolum) se rencontre assez rarement dans la nature. Le minéralogiste Cronstedt le découvrit, en 1751, dans un arseniure ayant la couleur du cuivre. On le trouve aussi combiné au soufre, et de plus dans presque toutes les pierres météoriques.

C'est par sa grande analogie avec le cobalt que nous avons conclu le volume de son atome réel = 4 1/2. Il faudra donc le vérifier par la densité de ses composés salins (p. 452). On lui connaît deux degrés d'oxydation, qui sont le protoxyde et le sesqui-oxyde.

Sa chaleur spécifique a été déterminée, par M. Regnault, à 0,40865, et donne pour produit la chaleur atomique 40,460, nombre qui confirme la proportion adoptée.

#### NICKEL MIXTE OU MÉTALLIQUE. Ni El.

On extrait le nickel pour les arts en grillant à plusieurs reprises le minerai qui le contient pour le débarrasser entièrement d'arsenic, puis en éliminant ensuite tous les métaux avec lesquels il se trouve mêlé, dont le plus difficile à séparer est le cobalt.

Dans les laboratoires on obtient du nickel pur et aggloméré en soumettant de l'oxalate de nickel en vase clos à l'action d'un violent feu de forge.

Le nickel métal est d'un blanc d'argent, il ne s'altère pas à l'air, il est ductile et peut se réduire en lames et en fils. Sa densité à l'état de fonte est 8,279, et elle augmente jusqu'à 8,80 par l'écroutissage. Ce métal est magnétique presque autant que le fer, il perd cette propriété par une température de 350 degrés. Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde. Il est soluble dans les acides sulfurique étendu d'eau et chlorhydrique, avec dégagement de gaz hydrogène.

L'alliage connu dans les arts sous les noms de melchior, pacfong, argent allemand, est formé de 100 parties de cuivre, 60 de zinc et de 40 de nickel; il convient pour les objets d'ornement; mais pour l'usage culinaire, comme il se dissout dans les acides et donne des sels vénéneux, il ne doit point être employé.

#### CUIVRE.

Atome :  $\text{Cu} = 198,50$  et  $4 \frac{1}{2}$  volume.

Proportion :  $\text{Cu}^2 = 396,60$  et 3 volumes.

Densité primitive 8,81.

Le cuivre est un élément abondant dans la nature, on le trouve quelquefois à l'état natif, cristallisé en cubes et en octaèdres, mais le plus souvent il est combiné au soufre, à l'oxygène, ou à l'arsenic; quelquefois aussi son oxyde est combiné aux acides carbonique, sulfurique et phosphorique.

Le cuivre se combine avec l'oxygène en trois proportions : il forme 1° un sous-oxyde  $\text{Cu}^1 \text{O}$ , qu'on prend ordinairement pour le protoxyde; 2° le protoxyde  $\text{Cu}^2 \text{O}$ , qui contient 3 volumes de cuivre et 2 d'oxygène; 3° enfin on admet le bi-oxyde  $\text{Cu}^2 \text{O}^2$ . Le protoxyde de cuivre est tout à fait comparable au protoxyde de fer avec lequel on sait depuis longtemps qu'il est isomère.

Le volume normal du cuivre a été facilement établi précédemment = 3 volumes pour 2 atomes ou  $4 \frac{1}{2}$  volume pour l'atome réel, et sa densité calculée, en divisant 39,660 par 4,5 est 8,81; c'est bien la même densité que le métal mixte. Ainsi le cuivre libre en se combinant ne change pas de volume.

La chaleur spécifique du cuivre est, d'après M. Regnault, de 0,09545, et d'après Dulong et Petit, de 0,1013, entre 0 et 500

degrés, et ce dernier nombre, multiplié par 596,60, donne 40,17 de chaleur atomique; c'est donc une confirmation de la proportion admise, puisque la chaleur atomique moyenne est environ 40.

#### CUIVRE MÉTAL. Cu El.

Le cuivre natif cristallisé en octaèdres réguliers qu'on rencontre en divers lieux est du cuivre mixte ou formé par la combinaison du cuivre à l'électrile, ainsi que toute espèce de cuivre obtenu libre par la réduction de ses composés divers.

On obtient le cuivre chimiquement pur, en le réduisant par le gaz hydrogène de l'oxyde de cuivre purifié, dans un tube chauffé presque au rouge. Le métal reste sous la forme d'une poudre rouge, mais qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

Le cuivre oxydé libre, ou combiné à l'acide carbonique, s'obtient à l'état métallique en fondant ces minerais dans des fourneaux à cuve au contact du charbon et mélangé avec de la silice. Dans cette opération le carbone s'empare de l'oxygène de l'oxyde, et se volatilise, tandis que la silice surnage à l'état d'écume en s'emparant des métaux étrangers. Le cuivre ainsi obtenu a cependant besoin d'être ensuite affiné pour être versé dans le commerce.

Les sulfures de cuivre mélangés de sulfure de fer, connus sous le nom de pyrites de cuivre, demandent un traitement beaucoup plus compliqué. Il faut les soumettre à plusieurs grillages, les fondre avec divers fondants et suffisante quantité de silice, ayant pour effet de provoquer l'oxydation du fer; on arrive ainsi à obtenir le cuivre noir qui n'a plus besoin que de l'affinage pour être transformé en cuivre rosette, tel qu'on le verse dans le commerce.

L'affinage s'opère dans des creusets brasqués, et le métal fondu, mélangé d'un peu de silice, est soumis à de forts courants d'air qui déterminent le dépôt du fer en scories.

Le cuivre a une couleur rouge particulière; on est parvenu à le réduire en pellicules très-minces qui paraissent vertes à la lumière transmise. C'est un métal très-malléable; on le réduit facilement en lames et en fils très-fins qui possèdent une grande ténacité; un fil de 2 millimètres supporte 150 kilogrammes. Par l'observation, sa densité a été trouvée de 8,78 à 8,90.

Le cuivre fond à la chaleur rouge et donne des vapeurs vertes à

une très-haute température. Exposé à l'air sec, il n'est point altéré; à l'air humide et chargé d'acide carbonique, il s'oxyde et donne naissance au vert de gris. Il est dissous par l'acide sulfurique, mais sans qu'il y ait décomposition de l'eau; c'est l'acide lui-même qui cède de l'oxygène au métal en dissolution en se transformant, en partie, en acide sulfureux qui se dégage. Il est également très-soluble dans l'acide nitrique avec dégagement de deutoxyde d'azote.

Ce métal, employé pour la composition d'un couple voltaïque, concurremment avec le zinc, n'est point attaqué par l'acide versé dans l'auge, par la raison qu'il est le moins oxydable des deux et qu'il se charge de l'éthérile de l'acide, tandis que le zinc donne un courant d'électrile. Il n'en faut pas conclure toutefois que le cuivre est dans ce cas électro-positif ou producteur d'électricité positive, tandis que le zinc est électro-négatif, car le cuivre ne produit rien; c'est un simple conducteur préservé de l'action de l'acide par l'électricité positive dont il s'est chargé lors de la fermeture du circuit entre les deux éléments. La formule chimique du cuivre métal est  $\text{Cu El}$ , celle du zinc métal  $\text{Zn El}$ , et leur réunion dans un couple voltaïque fait du cuivre l'électrode positif, et du zinc, non dissous, l'électrode négatif, sans que rien soit changé dans leur constitution. Ces deux électrodes sont donc les simples conducteurs des électricités produites par l'action chimique; rien de plus.

Le cuivre combiné à l'étain constitue le bronze. Les proportions sont les suivantes, selon les divers emplois :

Bronze des médailles, cuivre 95, étain 5.

Bronze des canons, cuivre 90, étain 10.

Métal de cloches, cuivre 78, étain 22.

Le cuivre mélangé par la fusion d'un tiers de zinc constitue le laiton, qu'on préfère au cuivre pur pour une foule d'usages.

Les vases culinaires de cuivre ou de laiton doivent être soigneusement étamés; c'est-à-dire recouverts à l'intérieur d'une légère couche d'étain qui les préserve de l'oxydation.



MÉTAL DONT LE VOLUME PARAÎT EXCEPTIONNEL.

### POTASSIUM.

Atome :  $K = 122,5$  et 4 volumes.

Proportion :  $K^4 = 490$  et 16 volumes.

Densité primitive 2,044.

Le potassium est assez abondant dans la nature, mais il ne se rencontre qu'à l'état de combinaison, soit avec le silice dans le mica et le feldspath, soit à l'état de carbonate, sulfate, azotate, etc., par suite de transformations. Les végétaux dans leur croissance absorbent plusieurs de ces sels qui paraissent leur être indispensables, et c'est par l'incinération des plantes qu'on se procure en général l'oxyde de potassium, ou potasse, dont on se sert dans les arts.

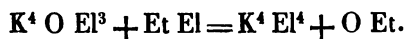
Le potassium métal, qu'on obtient depuis longtemps déjà, n'est pas le corps simple, mais un corps combustible infiniment plus léger ; sa densité est 0,865, tandis que celle du potassium étudié dans les sels neutres est 2,044, ce qui représente 16 volumes pour la proportion. Cette proportion = 490 en poids est double, ainsi que l'indique sa chaleur spécifique atomique = 80, et elle vaut 4 atomes, car elle équivaut à 4 atomes d'oxygène dans les composés neutres. L'atome simple est donc de 122,5, en poids avec 4 volumes. Ce volume est exceptionnel mais incontestable (voir p. 450). Nous devons donc formuler le premier oxyde de potassium  $K^4 O$ , et son peroxyde  $K^4 O^3$ . Nous verrons que plusieurs métaux forment, comme le potassium, leur oxyde basique par quatre atomes unis à un atome d'oxygène, tandis que la règle est deux de base et un d'oxygène.

#### POTASSIUM MÉTAL: $K\text{ El.}$

C'est à Davy qu'on doit la découverte du potassium métal. Vers la fin de l'année 1807, ayant placé de l'hydrate de potasse dans un vase de platine communiquant avec le pôle positif d'une forte pile électrique, tandis que le pôle négatif était mis directement en rapport avec la potasse par un fil de platine, il vit se former, autour de ce fil, une multitude de petits globules métalliques dont

quelques-uns s'enflammaient. Ce métal, liquide par suite de la température, et ressemblant à du mercure, était le potassium.

Ce résultat attira l'attention sur les effets chimiques de la pile; cependant ni par Davy, ni par les physiciens de notre époque, les effets de la pile ne furent expliqués d'une manière satisfaisante. On considéra l'électricité comme une force qui partageait la potasse en deux parties et mettait le métal à nu, par suite de la secousse ou de l'entraînement, tandis que le gaz oxygène se volatilisait. Mais la nouvelle école n'en est pas réduite à ces suppositions de forces étrangères à l'action chimique et qui agissent chimiquement, elle a reconnu la véritable nature des deux électricités, et pour elle, expliquer leur action dans ces phénomènes de décomposition, c'est tout simplement formuler une double décomposition.  $K^4 O El^3$  représente l'oxyde de potassium, Et l'éthérile arrivant par le pôle positif, El l'électrile produit par le pôle négatif, ce qui donne l'équivalence suivante; avant et après la décomposition :



C'est-à-dire que l'oxygène de l'oxyde de potassium, se combinant avec le fluide éthérile par suite de leurs affinités, forme du gaz oxygène, tandis que le potassium, sollicité à l'union par l'électrile, forme le potassium métal mixte. Il faudra donc désormais proclamer ce principe, savoir : que tout ce qui a été uni chimiquement ne peut se désunir que par une autre union chimique.

Plusieurs autres procédés ont été employés depuis la découverte de Davy, pour extraire le potassium métal. MM. Thénard et Gay-Lussac l'obtinrent d'abord en portant à une haute température un mélange de limaille de fer et d'hydrate de potasse dans un canon de fusil convenablement disposé. Nous ne décrirons pas cette opération qui n'est plus celle qu'on pratique aujourd'hui.

C'est à Brunner qu'on doit le procédé avec lequel on prépare maintenant le potassium. Il consiste à décomposer le carbonate de potasse par le charbon à une très-haute température. On choisit pour cette opération une bouteille en fer dite à mercure, parce qu'elle a servi à le contenir; après avoir été purgée de mercure par la chaleur rouge blanc auquel on la soumet, on la remplit aux trois quarts de artre carbonisé pulvérisé (tartre brut calciné dans un creuset de

terre donnant pour produit du carbonate de potasse intimement mêlé à du charbon), auquel est ajouté un huitième de charbon de bois en poudre grossière ; l'addition de ce charbon ayant pour but d'empêcher la masse de se fondre. A l'orifice de la bouteille on adapte, à vis ou à frottement, en lutant avec de la glaise, un bout de canon de fusil de 25 centimètres environ, servant à conduire les produits volatils. Le vase est alors placé horizontalement sur des briques réfractaires faisant saillie à l'intérieur d'un fourneau carré construit exprès. Le fourneau est chargé de charbon allumé, puis de charbon noir mêlé à moitié de coke ; en même temps on adapte au tuyau qui traverse la maçonnerie du fourneau un récipient en cuivre, construit de manière à condenser les produits pesants et à dégager les gaz par un conduit particulier sans laisser pénétrer l'eau qui le refroidit. La réaction du carbone sur le carbonate de potasse commence bientôt ; il se dégage du gaz oxyde de carbone en abondance, et enfin le potassium devenu libre se volatilise sous forme de vapeurs vertes, et vient se condenser dans le récipient et coule dans l'huile de naphte qui a été disposée pour le recevoir.

La théorie de ces réductions de l'oxyde de potassium par le fer ou par le carbone est bien simple : dans le premier cas nous avons  $\text{Fe}^2 \text{ El}^2 + \text{K}^4 \text{ O El}^3 = \text{K}^4 \text{ El}^4 + \text{Fe}^2 \text{ O El}$  ; dans le second  $\text{C El} + \text{K}^4 \text{ O El}^3 = \text{K}^4 \text{ El}^4 + \text{C O}$ . Le fer mixte ou le carbone prennent la place du potassium dans sa combinaison avec l'oxygène et lui cèdent de l'électrile.

Le potassium ainsi obtenu est mêlé d'impuretés ; on le purifie en le plaçant dans un nouet de toile qu'on exprime avec une pince dans l'huile de naphte à une température d'environ 60°.

Le potassium ressemble au mercure pour l'aspect ; à 45° il est mou, se laisser pétrir et couper facilement au couteau. Il présente dans sa coupure fraîche la couleur de l'argent, mais cet éclat ne dure qu'un instant dans l'air atmosphérique, à cause de la prompte oxydation qui se produit ; tandis qu'il persiste dans l'air sec et dépouillé d'acide carbonique. A 55 degrés le potassium devient complètement liquide ; enfin il se distille à la chaleur rouge en donnant un gaz d'un beau vert émeraude.

Le potassium, à la température ordinaire, décompose l'eau en

s'emparant de son oxygène et en dégageant son hydrogène. Par sa légèreté, il surnage le liquide sur lequel on le projette, s'échauffe, se fond en un globule brillant qui court dans tous les sens en projetant une flamme violacée, diminue de volume et finit par s'éteindre en lançant en éclat le dernier globule d'oxyde formé par sa combustion. C'est pourquoi cette jolie expérience doit être faite dans un vase assez profond dont les parois arrêtent la projection des fragments du globule d'oxyde de potassium qui termine la réaction.

La grande affinité du potassium pour l'oxygène, surtout à une haute température, est souvent utilisée; il réduit presque tous les corps oxydés connus et les ramène à l'état métallique en s'oxydant à leur place. Il peut aussi brûler dans le chlore et le gaz acide chlorhydrique, et même dans les gaz sulfure-hydrique et phosphure-hydrique.

Lorsqu'on brûle le potassium dans l'air, dans l'eau et dans les corps oxydés, on obtient toujours pour résidu l'oxyde de potassium  $K^1O$ . Le bi-oxyde  $K^1O^2$  ne s'obtient que dans certaines circonstances que nous expliquerons en traitant des oxydes. La flamme qu'on observe dans la combinaison du potassium avec l'oxygène de l'eau est due presque entièrement à la combustion du gaz hydrogène qui prend feu en se dégageant.

Le potassium métal se conserve dans l'huile de naphte pure en flacons bouchés. Son emploi est fréquent dans les laboratoires de chimie.

Nous devons dire en terminant que d'après nos observations le protoxyde de potassium pourrait bien n'être pas un oxyde simple  $K^1O$ , mais un oxyde à double base  $K^2H^2O^2$ , ce qui expliquerait sa puissance de saturation, comme celle de l'oxyde de sodium. Dans ce cas le potassium métal provenant de la réduction de cet oxyde serait un alliage de potassium et d'hydrogène  $KHEl^2$ , et le sodium métal, tel qu'on l'obtient,  $NaHEl^2$ . Cette supposition s'accorde bien avec leurs faibles densités et la difficulté de leur conservation à l'état métallique; quant au rôle de métal que nous attribuons à l'hydrogène, on ne s'en étonnera plus quand nous aurons démontré que l'amalgame volumineux qui se produit au pôle négatif de la pile, dans la décomposition de l'ammoniaque, est formé par l'hydrogène métal allié au mercure.

## DEUXIÈME SÉRIE.

### MÉTAUX AYANT 2 VOLUMES PAR ATOME.

#### SODIUM.

Atome :  $\text{Na} = 74,80$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Na}^4 = 287,2$  et 8 volumes.

Densité primitive 2,39.

Le sodium se rencontre surtout en combinaison avec le chlore, et formant le chlorure de sodium, dont on trouve de fortes masses au sein de la terre, et qui se trouve également en dissolution dans les eaux de la mer, ce qui lui a fait donner le nom de sel marin. On trouve aussi des sels de soude dans certaines roches et dans les cendres des plantes marines.

Le sodium métal peut s'extraire du carbonate de soude par les procédés que nous indiquerons.

Le sodium, corps simple, que nous ne connaissons que par ses propriétés, est un corps basique dont l'affinité est très-puissante : combiné à l'oxygène, il constitue la soude, alcali plus puissant encore que la potasse. Dans les sels neutres, le sodium paraît prendre 8 volumes pour sa proportion, ce qui lui donne par le calcul une densité égale à 2,39. Ce volume normal, moitié moindre que celui du potassium combiné, explique comment, avec des densités qui diffèrent peu, les deux corps possèdent des poids atomiques si différents.

La proportion de sodium, bien qu'elle ne possède que 8 volumes quand celle de potassium en a 46, ne lui est pas inférieure en chaleur spécifique atomique ; elle est aussi de 80, c'est-à-dire le double de celle des proportions ordinaires de 2 atomes. C'est d'après cette indication, très-bien établie par l'examen des chaleurs spécifiques d'un grand nombre de sels à base de soude, que nous concluons qu'il faut diviser par 4 la proportion de sodium pour avoir son véritable atome, dont le poids est alors 74,80 avec 2 volumes<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Si la soude avait pour formule  $\text{Na}^2 \text{H}^2 \text{O}^2$  comme nous l'avons supposé, il faudrait diviser par deux le poids 287,2, après en avoir déduit le poids d'un atome d'hydrogène, l'autre atome d'hydrogène et le 2<sup>e</sup> atome d'oxygène restant en dehors par la raison qu'on en fait un atome d'eau inséparable de l'oxyde libre.

Ce qui démontre, d'ailleurs, que la proportion de soude est double comme la chaleur spécifique atomique l'indique, c'est qu'elle n'est pas amenée à l'état de sel neutre par sa combinaison avec les acides sulfureux et carbonique, atome pour atome, mais seulement dans le bicarbonate et le bisulfite, qui contiennent deux atomes d'acide pour une proportion d'oxyde. On oppose à ce raisonnement que le sulfate de soude est pourtant neutre, mais l'acide sulfurique (nous l'avons démontré) n'est pas un acide simple comme l'acide carbonique et l'acide sulfureux, mais un acide double.

SODIUM MÉTAL. Na El.

Le sodium s'extrait de l'hydrate de soude ou de son carbonate par les agents de réduction indiqués pour obtenir le potassium, c'est-à-dire au moyen du double courant d'éthérile et d'électrile produit par la pile; autrement par la limaille de fer et par le charbon, en suivant absolument les mêmes procédés. Nous indiquerons d'ailleurs, en traitant de l'aluminium, les modifications apportées à la préparation du sodium par M. Deville.

Le sodium métal est blanc comme l'argent. A la température de 5 à 20°, il est mou et malléable, se coupe facilement au couteau. Au-dessous de zéro, il devient cassant et montre une texture cristalline. A 60° il se laisse pétrir comme de la cire, et il devient liquide à 90°. Lorsqu'on le porte à la chaleur rouge, il bout et se volatilise.

Le sodium s'oxyde à l'air un peu moins vite que le potassium. A chaleur active son oxydation, mais le métal ne prend feu qu'à la chaleur rouge. Sa combustion produit la soude dont la formule est  $\text{Na}^4\text{O}$ , et la formule électrochimique  $\text{Na}^4\text{O El}^3$ .

Un fragment de sodium projeté sur de l'eau la décompose et l'oxyde vivement; il forme, comme le potassium, un globule brillant qui se promène à la surface du liquide, mais il n'y a point d'inflammation de l'hydrogène dégagé, à moins que l'eau ne soit épaissie par de l'amidon ou de la gomme pour que le globule reste immobile et augmente sa température.

L'ammoniaque, alcali formé par la combinaison de l'hydrogène et de l'azote, présente de grandes analogies de propriétés avec le potassium et le sodium; aussi Berzélius, à cause de cette ressem-

blance, place-t-il son radical théorique, qu'il nomme ammonium, sur le rang des corps simples dont il suppose qu'il remplit le rôle: n'adoptant pas la théorie de l'ammonium, que nous discuterons plus tard, nous traiterons de l'ammoniaque en faisant l'histoire des composés binaires.

### LITHIUM.

Atome :  $\text{Li} = 40,185$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Li}^2 = 80,37$  et 4 volumes.

Densité primitive 1,539.

Le lithium est un métal rare; il existe à l'état d'oxyde dans quelques minéraux, tels que la pétalite, le spodumène, la tourmaline apyre, et surtout dans le lépidolithe, qui est le moins rare, et auquel on extrait cet oxyde, auquel on a donné le nom de lithine.

Une proportion de lithium de 80,37 en poids, combinée à 4 atome d'oxygène, jouit de propriétés basiques très-énergiques; il y a donc lieu de croire que l'atome réel n'en est que la moitié. Quant au volume normal, en le déduisant de la densité du phosphate de lithium et d'alumine naturel, on trouve qu'il est égal à 2 pour l'atome, ou 4 pour la proportion, ce qui donne au lithium, pour densité calculée, 1,539. C'est alors le plus léger de tous les métaux, et cette légèreté explique le faible poids de son atome, car le volume atomique étant le même pour tous les métaux de la série, les poids des atomes sont comme leurs densités. Nous verrons que la proportion du plus pesant des métaux, le platine, dont le poids est 4235,50, n'occupe que 4 volumes, comme la proportion de lithium de 80,37.

### LITHIUM MÉTAL. $\text{Li El}$ .

En décomposant l'hydrate de lithium par la pile, on obtient le lithium, métal ayant la couleur et l'éclat de l'argent, mais si facilement oxydable, que le contact de l'air le noircit instantanément. On est obligé de le conserver sous l'huile de naphte dans des tubes purgés d'air. Sa ductilité est très-grande. Il fond à 180 degrés. Sa densité ne s'élève qu'à 0,59. Ce métal décompose l'eau à la température ordinaire avec une vive effervescence, s'empare de son oxygène pour former l'oxyde de lithium  $\text{Li}^2 \text{O El}$ , tandis que l'hydro-

gène se dégage. Il brûle avec un vif éclat et une lumière blanche dans le gaz oxygène, le gaz chlore, les vapeurs de brome, d'iode et de soufre.

### MAGNÉSIUM.

Atome :  $\text{Mg} = 79$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Mg}^2 = 158$  et 4 volumes.

Densité primitive 2,63.

Le magnésium, comme les métaux précédents, joint à une faible densité normale une grande affinité pour l'oxygène et les corps oxydiques; aussi ne le rencontre-t-on qu'à l'état de combinaison. Son oxyde,  $\text{Mg}^2 \text{O}$ , est éminemment basique, et forme des sels qui se trouvent communément dans les terres et les roches, ainsi que dans les eaux de la mer et de certaines sources d'Angleterre et d'Allemagne. Les sels de magnésie sont isomorphes avec les sels de chaux; cela se conçoit, puisqu'ils ont pour base des corps ayant le même volume atomique et formant la même combinaison avec l'oxygène. Nous verrons que l'oxyde de calcium  $\text{Ca}^2 \text{O}$  possède 6 volumes comme l'oxyde  $\text{Mg}^2 \text{O}$ ; savoir, 4 pour la base et 2 pour l'oxygène.

L'oxyde de magnésium, en s'unissant à un acide simple comme l'acide carbonique, forme un sel neutre; ce qui conduit à décider que la proportion de 4 volumes est de 2 atomes, car les carbonates de soude et de potasse, dont les proportions sont de 4 atomes, donnent des carbonates basiques; d'ailleurs, la chaleur spécifique atomique de la proportion de magnésium, étudiée dans son chlorure, égale 40.

### MAGNÉSIUM MÉTAL. $\text{Mg}$ El.

Ce métal s'obtient en faisant réagir du potassium ou du sodium sur le chlorure de magnésium anhydre dans un creuset de platine dont le couvercle est fixé par des fils de fer. On élève la température jusqu'au rouge avec une lampe à l'alcool, et la réaction s'opère avec déflagration. Le sodium se combine au chlore, et le magnésium métal est mis en liberté. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau à basse température pour dissoudre le chlorure de potassium et ce qui reste de chlorure de magnésium, et l'on trouve des globules de magnésium métal pour résidu.



Ce métal a été également obtenu par M. Bunsen, en décomposant par le double courant d'une pile le chlorure de magnésium anhydre maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine. La partie supérieure de ce creuset est divisée en deux compartiments par une cloison en porcelaine, afin que le chlore qui se dégage au pôle positif soit bien séparé du magnésium qui se rend au pôle négatif, et s'y dépose en globules : ces pôles sont des charbons préparés et bons conducteurs ; le négatif est dentelé pour retenir le métal, et tous deux sortent par des ouvertures pratiquées au couvercle, et dans lesquelles ils sont assujettis. Avec un petit nombre d'éléments, M. Bunsen a pu obtenir en peu de temps plusieurs grammes de magnésium.

Le magnésium métal est blanc comme l'argent, possède un grand éclat, et se laisse limer et étendre sous le marteau. Sa densité est égale à 1,87, tandis que la densité calculée est 2,63 ; mais tous les métaux des terres et des alcalis ont des densités observées inférieures de beaucoup à la densité normale trouvée dans les sels ; ce qui démontre que l'élément  $\text{El}$ , qui fait partie du métal libre, jouissant d'une élasticité considérable, maintient un volume sensible dans ces métaux à faibles densités, tandis qu'il est réduit dans les métaux supérieurs à un volume presque nul. Le magnésium n'est point altéré par l'air sec, mais il s'oxyde dans l'air humide ; il est fusible à la température rouge ; dans l'air et dans le gaz oxygène il prend feu au rouge sombre ; il s'enflamme aussi dans le gaz chlore et dans la vapeur de soufre, ainsi qu'au contact de l'acide chlorhydrique. Les acides étendus le dissolvent avec dégagement de gaz hydrogène. L'oxyde de magnésium, quoique très-peu soluble, est franchement alcalin.

#### CALCIUM.

Atome :  $\text{Ca} = 125$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Ca}^2 = 250$  et 4 volumes.

Densité primitive 4,166.

Le calcium est très-abondant dans la nature à l'état de combinaison ; uni à l'oxygène, il constitue l'oxyde de calcium, lequel forme avec l'acide carbonique : la craie, le marbre, le spath calcaire ; avec l'acide sulfurique, le sulfate de chaux appelé gypse ou

plâtre ; avec les acides phosphorique et carbonique, la partie solide des os des animaux ; avec l'acide silicique, un grand nombre de minéraux.

Le calcium, en s'unissant à l'oxygène, forme de préférence l'oxyde  $\text{Ca}^2\text{O}$ , qui, par la prédominance du calcium, possède une affinité basique très-prononcée et une alcalinité comparable à celle des oxydes de sodium et de potassium. Cet oxyde, qui contient 250 de calcium pour 100 d'oxygène, possède constamment 6 volumes dans les sels neutres solides ; et comme nous avons vu que l'atome d'oxygène occupe 2 volumes, il faut en conclure que la proportion de calcium en possède 4, et l'atome, du poids de 425, 2 volumes ; on trouve alors par le calcul que la densité normale du calcium égale 4,166. (Voir l'Introduction, p. 155.)

#### CALCIUM MÉTAL. Ca El.

On peut préparer le calcium métal en décomposant l'oxyde de calcium par les deux courants de la pile : on met du mercure dans une capsule de platine qui communique avec le pôle négatif d'une pile voltaïque ; on verse par dessus un mélange d'hydrate de chaux liquide et de fragments de chaux ; on plonge alors un fil de platine communiquant avec le pôle positif de la même pile au milieu de la chaux.

Le courant d'électricité du pôle négatif agissant sur le calcium, par son affinité, en même temps que l'éthérile du pôle positif sur l'oxygène, l'oxyde de calcium est bientôt décomposé, et il forme du gaz oxygène qui se dégage et du calcium métal mixte qui tombe dans le mercure et s'y combine ; ce qu'on reconnaît à l'augmentation de son volume et à sa consistance. Lorsque le mercure est suffisamment chargé de calcium, on le retire de la capsule en ayant soin de le sécher avec du papier joseph, puis on le distille dans une cornue de verre dans laquelle on fait passer un courant de gaz hydrogène ou de gaz azote pour éviter l'oxydation qui aurait lieu avec le contact de l'air. Le mercure est volatilisé quand la chaleur est suffisante, et le calcium métal reste au fond de la cornue sous la forme d'un globe métallique. Il ne faut pas cependant chauffer jusqu'à la chaleur rouge, de crainte que le verre ne soit attaqué par le métal et ne lui livre passage.

Une lame de calcium préparé par MM. Bunsen et Mathiesen a été présentée à l'Académie des Sciences de Paris dans sa séance du 19 février 1855, et ainsi décrite : C'est une petite lame aplatie au marteau, très-brillante et d'une nuance analogue à celle du platine. Le calcium doit être conservé dans l'huile de naphte, il s'oxyde promptement à l'air; il décompose l'eau à la température ordinaire, et il brûle avec un vif éclat lorsqu'on le plonge dans la flamme d'une lampe à l'alcool. Sa densité observée est de 1,548.

En divisant le poids de la proportion de calcium par son volume augmenté de moitié, on a  $25,0$  divisé par  $6 = 4,166$ . Cette densité calculée qui se vérifie par l'examen des sels de chaux (p. 455) est bien différente de la densité observée du métal libre. Mais, le sodium, le potassium et le lithium nous ont donné des densités analogues, et il faut en conclure que c'est le caractère des métaux alcalins.

#### ALUMINIUM.

Atome :  $Al = 85,49$  et 2 volumes.

Proportion :  $Al^4 = 344,96$  et 8 volumes.

Densité primitive : 5,70. Secondaire : 2,85.

Le nom de cet élément vient du mot latin *alumen*, alun, sel double résultant d'une combinaison d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de potassium et d'acide sulfurique.

L'aluminium combiné à l'oxygène constitue l'alumine que l'on considère comme une terre, et cet oxyde uni à la silice forme les argiles répandues sur la surface du globe, ainsi que le mica et le feldspath qu'on rencontre dans les roches primitives. On trouve aussi l'alumine cristallisée à l'état de pureté et constituant les pierres gemmes appelées corindon, rubis et saphir, dont la dureté approche de celle du diamant, et qui, par leur éclat, se trouvent placées parmi les pierres précieuses les plus recherchées.

Le corindon étudié par son poids, son volume et sa densité (p. 442), nous a donné l'aluminium primitif, égal 4 volumes pour la grande proportion, et la densité calculée 5,70. Dans le rubis spinelle, le même volume a encore été trouvé; mais ensuite, en passant de ces produits insolubles aux produits solubles des laboratoires, on est forcé de reconnaître que l'aluminium a deux états,

comme le carbone, l'un primitif, l'autre secondaire, dans lequel la proportion de 4 volumes passe à 8. Nous avons même cru que les 18 volumes que l'alumine présente dans ces sels s'expliquaient par 6 volumes pour l'oxygène et 12 pour l'aluminium. Mais une étude plus attentive nous a convaincu que l'aluminium ne pouvait occuper ces 12 volumes, puisque son métal libre avait 2,6 de densité, mais que l'alumine, comme beaucoup d'autres oxydes qui se précipitent en gelée par l'ammoniaque ou la potasse, contenait un équivalent d'hydrogène donnant à cet oxyde la formule suivante :

Al <sup>4</sup> ,	poids 341,96	=	8 volumes.
H,	— 12,50	=	4 —
O <sup>3</sup> ,	— 300,00	=	6 —

Poids total : 654,46 pour 18 volumes.

Avec 8 volumes pour la proportion, l'aluminium a pour densité calculée 2,85.

En étudiant plus loin l'oxyde d'aluminium et ses propriétés nous verrons que lorsqu'il a été soumis à la calcination, il ne se combine plus aux acides; il a perdu, selon nous, ses propriétés basiques en perdant son hydrogène.

Cette différence de constitution explique d'ailleurs comment l'alumine peut, suivant les conditions, jouer le rôle d'acide avec les bases et celui de base avec les acides; dans le rubis spinelle, en jouant le rôle d'acide, l'alumine possède sa grande densité; unie à l'acide sulfurique son volume est augmenté et ses propriétés changées; il n'est donc pas possible de croire que c'est dans l'un et l'autre cas le même oxyde.

#### ALUMINIUM MÉTAL. Al El.

L'aluminium est un métal blanc et brillant, ductile, malléable et sonore; sa densité est égale à 2,6. Il n'est point altérable par l'air ni par l'eau, les acides azotique et sulfurique ne l'attaquent point à froid et leur action sur lui est très-faible à chaud. Il est donc dans les meilleures conditions pour être utilisé dans les arts quand sa production pourra se faire sur une grande échelle. Le chlore seul le dissout avec facilité.

C'est à M. H. Sainte-Claire Deville qu'on doit la découverte de

ce métal à l'état parfait, car la poudre grise, contenant quelques parcelles métalliques, obtenue par M. Wœlher, et que l'on considérait jusqu'ici comme l'aluminium métal, n'en possédait pas les propriétés essentielles. Il faut reconnaître toutefois qu'il a mis sur la voie par laquelle on devait l'obtenir.

L'aluminium s'extrait de l'alumine, provenant de l'alun ammoniacal, en transformant cet oxyde en chlorure d'aluminium anhydre et décomposant ce chlorure en vase clos par le sodium.

Dans la note présentée par M. Deville à l'Académie des Sciences, il explique ainsi sommairement son procédé : Le chlorure d'aluminium s'obtient en faisant réagir le chlore sur un mélange d'alumine et de goudron de houille préalablement calciné. L'opération s'effectue dans une cornue à gaz avec une facilité et une perfection remarquables. La condensation du chlorure d'aluminium s'opère dans une chambre en maçonnerie garnie en faïence à l'intérieur. C'est une matière compacte formée de cristaux jaune-soufre contenant un peu de fer, dont on la purifie en faisant passer sa vapeur sur des pointes en fer chauffées à 400 degrés environ. Le sesqui-chlorure de fer, aussi volatil que le chlorure d'aluminium, se transforme au contact du fer en proto-chlorure et devient relativement très-fixe. La vapeur du chlorure d'aluminium sort de l'appareil en donnant des cristaux incolores et transparents.

Le sodium, destiné à réagir sur ce chlorure, se prépare avec une grande facilité en calcinant, dans un cylindre en terre réfractaire, un mélange intime et pulvérisé de 400 parties en poids de carbonate de soude sec, de 15 parties de craie et de 45 parties de houille sèche de Charleroi; le métal est volatilisé, vient se condenser dans les tubes de l'appareil et coule de premier jet à l'état de pureté.

Pour opérer la réaction du sodium sur le chlorure d'aluminium, ces matières sont stratifiées et recouvertes de chlorure de potassium dans une nacelle de porcelaine vernie, qu'on introduit dans un tube métallique chauffé au rouge. Le produit, après son refroidissement, est traité par l'eau, et les globules métalliques, mis à part, sont ensuite chauffés dans un creuset en alumine avec du chlorure de potassium desséché et donnent des larmes et même un culot d'aluminium. Jusqu'ici il faut 3 kilogrammes de sodium et une quan-

tité beaucoup plus considérable de chlorure d'aluminium pour produire 4 kilogramme d'aluminium métal.

M. Deville a reconnu par de nouvelles expériences que les fluorures alcalins, dissolvant l'alumine, doivent être considérés comme les meilleurs fondants de l'aluminium. En effet, la difficulté qu'éprouve l'aluminium à se fondre et à se réunir en culot dans le creuset doit tenir à ce que les parcelles de métal sont enveloppées d'une légère couche d'alumine vitrifiée dont le fluorure alcalin les dégage.

La chaleur spécifique atomique de l'aluminium a été trouvée égale à 55 par M. Regnault; mais il a constaté que le métal n'était pas pur.

#### GLUCINIUM.

Atome :  $\text{Gl} = 87,06$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Gl}^2 = 174,12$  et 4 volumes.

Densité primitive 2,9.

Cet élément depuis longtemps signalé comme le radical de la glucine a été obtenu par M. Wœlher à l'état de poudre grise donnant l'éclat métallique sous le brunissoir, et plus tard par M. Debray, avec les caractères d'un véritable métal. On l'extrait principalement de l'émeraude, silicate double de glucine et d'alumine, dont une espèce, qu'on rencontre à l'état pierreux, forme des masses considérables aux environs de Limoges.

L'oxyde unique de glucinium, nommé glucine par Vauquelin qui l'a découvert en 1797, est considéré comme un sesqui-oxyde  $\text{Gl}^2 \text{O}^3$ ; Gl formant une double proportion qui ferait pour nous en atomes réels  $\text{Gl}^4 \text{O}^3$ , mais de puissantes raisons nous font penser que Gl, avec le poids 174,12 ne vaut que deux atomes, ou la proportion simple. Le glucinium métal obtenu par M. Debray a pour densité 2,1. Or le métal étant un corps mixte, Gl El, a nécessairement un poids spécifique plus faible que le corps simple. Si donc l'atome simple n'était que le quart ou 43,53 en poids, le métal aurait une densité normale égale à 1,45 seulement, ou s'il était de la première section 1,93; et ces densités calculées ne concordent nullement avec celles du métal libre. Il faut donc prendre l'atome de 87,06

avec 2 volumes, et la densité calculée est alors 2,9, c'est-à-dire supérieure, comme elle doit l'être, à la densité du métal libre.

Si l'on compare d'ailleurs l'atome de glucinium = 87,06 à l'atome d'aluminium = 83,49, on en conclura que leurs métaux offriront de grandes analogies, et c'est en effet ce qui existe, car le glucinium métal s'éloigne peu de l'aluminium pour la densité et les propriétés générales. D'ailleurs, tout fait présumer qu'ils ont des chaleurs spécifiques presque semblables.

En cherchant dans l'introduction (p. 429) le volume de la proportion de glucinium dans l'émeraude, nous l'avons supposé de 6 volumes, mais la densité observée s'accorde mieux avec 4 volumes. Quant à l'oxyde de glucinium considéré comme un sesqui-oxyde  $\text{Gl}^4 \text{O}^3$ , tout nous démontre que ce doit être un oxyde à double base,  $\text{Gl}^2 \text{H}^2 \text{O}^3$ , ainsi que beaucoup d'autres oxydes qui se précipitent de leurs sels à l'état de gelée, et qui perdent la propriété de s'unir aux acides par la calcination.

#### GLUCINIUM MÉTAL. $\text{Gl} \text{El}$ .

Le glucinium, obtenu par la méthode de M. Deville à l'état de métal parfait, est d'un blanc bleuâtre comme le zinc, mais il s'en distingue par sa densité égale à 2,1, et son point de fusibilité qui est plus élevé que celle du zinc, quoiqu'il le soit moins que celui de l'aluminium. Inaltérable à la température ordinaire, il s'oxyde superficiellement sous l'action du chalumeau. L'acide azotique concentré ne l'attaque qu'à chaud. Les acides chlorhydrique et sulfurique, même étendus, le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

La dissolution de potasse le dissout, même à froid, mais l'ammoniaque est sans action sur lui (M. Debray). Le chlorure de glucinium anhydre qui sert à la préparation de ce métal s'obtient comme le chlorure d'aluminium, et la réaction entre ce chlorure et le sodium s'opère dans les mêmes conditions.

En employant des appareils simples fournissant de l'électricité à petite tension, M. Becquerel est parvenu à obtenir le glucinium et l'aluminium au pôle négatif de la pile en cristaux brillants comme de l'acier poli; tandis que Davy et beaucoup d'autres physiciens avaient échoué en opérant sur l'alumine au moyen de l'électricité à forte tension.

### ZIRCONIUM.

Atome :  $\text{Zr} = 210$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Zr}^4 = 840$  et 8 volumes.

Densité primitive 7.

Le zirconium ne se rencontre que dans un minéral assez rare nommé zircon et qui est un silicate de zircone, ayant pour formule  $\text{Zr}^4 \text{O}^3 \text{Si} \text{O}^3$ . On peut, d'après ce minéral, que nous avons étudié page 419, reconnaître les 8 volumes de sa grande proportion, et sa densité normale égale à 7.

La chaleur spécifique du silicate de zircone ayant été observée, nous pouvons aussi démontrer par sa chaleur atomique la double proportion des 8 volumes de zirconium. On trouve par le calcul  $\text{Zr}^4 = 80$ ,  $\text{O}^3 = 60$ ,  $\text{Si} = 40$ ,  $\text{O}^3 = 60$ ; chaleur atomique calculée 240; trouvée 250.

En calcinant le silicate de zircone pulvérisé dans un creuset de platine avec le triple de son poids de carbonate de potasse, traitant la masse refroidie par l'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec, redissolvant par l'eau pour séparer la silice et versant dans la liqueur de l'hydrosulfate d'ammoniaque on obtient l'oxyde de zirconium ou la zircone, qui a pour formule  $\text{Zr}^4 \text{O}^3$ ; elle se précipite à l'état d'hydrate. Cet oxyde, dépouillé de l'oxyde de fer qui le colore, par l'acide sulfureux, est parfaitement blanc et se combine facilement avec tous les acides. Après la réduction de l'hydrate par la calcination, il ne se combine au contraire que très-difficilement.

Ces caractères sont aussi ceux de l'alumine et de la glucine; mais ce qui distingue la zircone c'est qu'elle ne se dissout pas dans les solutions de soude et de potasse caustiques.

### ZIRCONIUM MÉTAL. $\text{Zr El}$ .

Le zirconium métal mixte s'obtient en traitant le fluorure de zirconium desséché par le potassium dans un tube de fer ou de porcelaine, ainsi qu'il a été indiqué plus haut pour d'autres métaux de la même série.

Ce métal s'obtient maintenant en lames brillantes. En cet état il conduit bien l'électricité. Chauffé dans le gaz hydrogène, il ne se fond pas. Chauffé à l'air libre, il s'enflamme avant la chaleur rouge



et se convertit en zircone blanche comme la neige, avec dégagement d'une vive lumière.

L'acide fluorhydrique dissout très-bien le zirconium avec dégagement d'hydrogène. Les acides azotique et chlorhydrique l'attaquent au contraire difficilement.

#### **CÉRIUM. LANTHANE. DIDYME.**

Proportion :  $Ce^2 = 590,80$ .

Proportion :  $La^2 = 588,50$ .

Proportion :  $Di^2 = 620 ?$

On a longtemps désigné sous le nom de cérium le métal présumé d'un oxyde particulier qu'on obtenait d'un minéral pesant nommé cerite; mais en 1839, Mosander a trouvé que la cerite renferme non-seulement l'oxyde de cérium qui a deux degrés d'oxydation, mais encore les oxydes de deux autres métaux, jusque-là confondus avec l'oxyde de cérium. Il donna à l'un le nom de lanthane, et à l'autre celui de didyme.

Les oxydes de cérium, de lanthane et de didyme, qu'on a trouvés aussi dans la gadolinite et l'orthite, n'ont pu jusqu'alors être complètement séparés; mais les gadolinites renferment plus de lanthane, et les orthites donnent plus de didyme.

Le poids atomique de ces métaux mélangés, considérés comme un seul métal, a été trouvé  $= 574,696$ , pour la proportion de deux atomes.

#### **ITTRIUM. ERBIUM. TERBIUM.**

Atome :  $It = 204,15$ .

Proportion :  $It^2 = 402,50$ .

Les oxydes de ces trois métaux ont été considérés longtemps comme une seule terre sans mélange connue sous le nom d'ittria; lorsqu'on parvint plus tard à reconnaître que les alcalis et les terres ne sont que des oxydes métalliques, on donna au radical supposé de cette terre le nom d'ittrium.

En 1843, seulement, Mosander démontra que l'ittria peut être décomposé en un oxyde jaune et en deux oxydes incolores, c'est-à-dire en oxyde d'ittria pur et en deux oxydes métalliques auxquels

on a donné les noms d'erbine et de terbine, leurs métaux devant être nommés erbium et terbium.

Jusqu'ici les deux oxydes n'ayant pu être isolés avec une certitude complète, on n'a pu déterminer les poids atomiques de l'erbium et du terbium. Quant au mélange des trois oxydes qui s'extrait de la gadolinite, s'il est obtenu par précipitation d'un sel soluble par les alcalis caustiques, il présente l'état de gelée, appelé hydrate, comme l'alumine, et ne se dessèche que par la calcination. Il est alors d'un jaune pâle pulvérulent. Son poids spécifique égale 4,842.

La proportion du métal combiné à 100 d'oxygène est de 402,50, et cet oxyde étant fortement basique doit être considéré comme un protoxyde contenant deux atomes de base et un atome d'oxygène.

L'itrium métallique peut être obtenu en décomposant le chlorure d'itrium par le potassium ou le sodium. Il ne s'oxyde pas dans l'air à la température ordinaire, mais à une température élevée il brûle avec une vive incandescence.

#### THORIUM.

Atome :  $\text{To} = 572,45$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{To}^2 = 744,9$  et 4 volumes.

Densité primitive 42,41.

Le thorium a été découvert par Berzélius dans un minéral trouvé en Norwége en 1828 et auquel il a donné le nom de thorite. Ce minéral est noir et brillant; il contient 57 pour cent de tharine ou oxyde de thorium.

Le tharine est une terre blanche très-pesante; sa densité, qui est de 9,40, nous a servi à déterminer le poids spécifique du thorium dans ses combinaisons et son volume atomique (p. 134).

#### THORIUM MÉTAL MIXTE. $\text{To El}$ .

Le thorium métal s'extrait du chlorure de thorium anhydre au moyen du potassium par le procédé indiqué pour le magnésium et l'aluminium. La chaleur nécessaire à la réaction n'étant pas très-élevée on peut opérer dans des vases de verre.

Le mélange se prend en une masse qu'on jette dans l'eau après son refroidissement pour en séparer le sel à base de potassium qui s'est formé et l'excès de potassium; le résidu est du thorium qu'on

recueille sous forme d'une poudre gris de plomb, très-pesante, et qui prend sous le brunissoir une teinte métallique.

Ce métal pulvérulent n'est point oxydé par l'eau froide ou chaude; mais chauffé au contact de l'air il prend feu bien au-dessous de la température rouge et brûle avec un éclat extraordinaire (Berzélius) en laissant pour résidu la thorine à l'état pulvérulent.

Le thorium est attaqué par les acides sulfurique et chlorhydrique avec dégagement de gaz hydrogène.

### TITANE.

Atome :  $\text{Ti} = 157,35$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Ti}^2 = 314,70$  et 4 volumes.

Densité primitive 5,245.

Le titane se rencontre combiné à l'oxygène dans le rutil qui est de l'acide titanique presque pur.

Cet acide cristallisé à chaud par le procédé de M. Ebelmen a pour densité 4,285, et l'on obtient l'explication de cette densité en donnant au titane 4 volumes pour sa proportion.

L'acide titanique a pour formule  $\text{Ti}^2 \text{O}^2$ .

$\text{Ti}^2$  poids 314,70 = 4 volumes.

$\text{O}^2$  — 200 — 4 —

Poids total 514,70, pour 8 volumes.

En divisant le poids 514,70 par le volume augmenté de moitié, soit 12, on obtient :

Densité calculée 4,288. Densité observée 4,285.

La densité du titane métal qu'on sait être d'environ 5,50, confirme aussi les 4 volumes de la proportion, puisque 314,70 divisé par 6 donne 5,24.

On admet pour le titane trois degrés d'oxydation qui sont pour nous  $\text{Ti}^2 \text{O}$ ,  $\text{Ti}^4 \text{O}^3$  et  $\text{Ti}^2 \text{O}^2$ . Ce dernier constituant l'acide titanique est le plus important en ce qu'il est le seul qui se rencontre dans la nature. Mais nous verrons que sa formule est moins simple et qu'il contient en réalité 4 atome d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène de plus, lorsqu'il n'est point altéré par la dessiccation.

Le titane est bien certainement basique, mais la facilité avec

laquelle il passe à l'oxydation supérieure prouve sa tendance à la combinaison avec l'oxygène et son peu d'affinité pour l'électrile.

TITANE MÉTAL. Ti El.

Certains minerais de fer renferment en combinaison un peu de titane; il arrive dans ce cas qu'on finit par rencontrer dans les hauts fourneaux le titane ramené à l'état métallique. On le trouve surtout contre les parois des fourneaux, en cristaux cubiques très-petits et engagés dans de la fonte impure. Pour le séparer on traite la matière par l'acide chlorhydrique qui dissout le fer et laisse les cristaux de titane. Ces cristaux sont rougeâtres extérieurement, mais le métal est blanc, leur dureté est si grande qu'ils peuvent rayer le quartz. Leur densité observée est 5,50, mais ils contiennent toujours quelque impureté; on peut considérer la densité 5,24, que nous avons calculée, comme étant celle du titane. Le titane ainsi cristallisé est inattaquable par les acides concentrés.

On obtient aussi le titane métallique en décomposant le chlorure de titane ou le chlorure de titane et de potassium par le sodium. Après la réaction on lave le produit à l'eau froide et le titane s'obtient à l'état de paillettes très-brillantes. Ce titane en paillettes est plus facilement attaqué par les acides que celui des hauts fourneaux. Traité par l'acide azotique il se transforme en acide titanique. Chauffé au contact de l'air, il prend feu et donne pour résidu le même acide, qui se présente à l'état de poudre blanche.

La chaleur spécifique atomique de l'acide titanique donnée par l'observation étant égale à 85, s'accorde avec la chaleur calculée en prenant la proportion  $Ti^2 = 40$ ,  $O^2 = 40$ , total 80, car les acides et les oxydes isolés, observés par la méthode des mélanges, donnent généralement un chiffre un peu trop élevé.

ZINC.

Atome :  $Zn = 203,30$  et 2 volumes.

Proportion :  $Zn = 406,60$  et 4 volumes.

Densité primitive 6,77.

Le zinc est devenu l'un des métaux usuels les plus utiles par suite de son abondance dans la nature et de la facilité de son extrac-

tion. Le plus ordinairement c'est la calamine, carbonate de zinc plus ou moins mélangé d'oxyde et de silicate de zinc, qui constitue le minerai duquel s'extrait ce métal.

Nous avons déterminé le volume de combinaison du zinc dans plusieurs de ses composés (p. 155).

#### ZINC MÉTAL MIXTE. Zn El.

Le zinc métal est d'un blanc bleuâtre, sa cassure offre des paillettes cristallines très-brillantes. Il est malléable à une température d'environ 130 à 150 degrés; mais à la température ordinaire il est cassant, à 205 degrés il redevient très-cassant; il peut être réduit en poudre dans un mortier de fer chauffé à cette température. Le zinc s'extrait principalement du carbonate de zinc naturel, la calamine, quelquefois aussi de son sulfure naturel connu sous le nom de blende. Le minerai est soumis à un grillage qui le transforme en oxyde en chassant l'acide carbonique ou le soufre. Cet oxyde est ensuite calciné avec du charbon qui en s'emparant de son oxygène dégage le métal qui se distille et vient se rassembler dans un récipient où on le recueille. On le purifie par une seconde distillation.

Le zinc a son point de fusion à 412 degrés, et il entre en ébullition et distille à la chaleur blanche. Sa densité, après avoir été fondu, est égale à 6,86. Ce métal est très-oxydable et il se ternit promptement par le seul contact de l'air humide; mais la première couche d'oxyde fait vernis et la pièce qui s'en trouve recouverte est préservée; c'est ce qui explique la longue conservation de ce métal employé aux couvertures des maisons et à divers usages. Chauffé à blanc au contact de l'air il brûle avec une flamme brillante et donne pour produit l'oxyde  $Zn^2 O$  sous forme d'une matière blanche très-légère, que les anciens appelaient *lana philosophica*, ou pompholix.

Le zinc se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz hydrogène. Chauffé convenablement dans un milieu traversé par un courant de vapeur d'eau, il décompose également l'eau et se change en oxyde. Lorsque le métal est en poudre la réaction commence un peu au-dessus de 400 degrés.

Le zinc décompose également l'eau en présence des hydrates de

soude ou de potasse bouillants, et il se forme des composés dans lesquels l'oxyde de zinc paraît jouer le rôle d'acide, puisque le composé qui en résulte est un zincate alcalin soluble. Cependant il se pourrait que la combinaison soit moins simple, et que l'acide hydrique, cet acide jusqu'ici méconnu, constituât un hydrate double de soude ou de potasse et d'oxyde de zinc.

Si l'on constitue un couple voltaïque avec une lame de zinc jointe à une lame de fer, et qu'on le plonge dans une solution alcaline, le zinc est encore transformé en oxyde, même à froid, tandis que le fer est préservé, et il se forme de l'hydrate d'oxyde de zinc dont quelques cristaux se déposent sur les parois du vase; on attribue à cet hydrate la formule  $\text{Zn}^2 \text{O} + \text{H O}$ , après l'avoir chauffé à 400 degrés; mais il a dû perdre alors un atome d'oxygène; c'est-à-dire avoir pour formule réelle  $\text{Zn}^2 \text{O} + \text{H O}^2$ .

Le zinc du commerce contient ordinairement de l'arsenic, du fer, du cuivre et du cadmium, et la distillation ne suffit pas pour le purifier; il faut pour l'obtenir pur transformer l'arsenic en arséniate de potasse en chauffant le métal au rouge avec  $\frac{4}{5}$  de son poids de nitre. Après le lavage on dissout ce qui reste de métal dans l'acide sulfurique étendu; le plomb forme un sulfate insoluble, le cuivre et le cadmium sont également précipités au moyen de l'acide sulfhydrique. Il ne reste plus dans la dissolution que du sulfate de zinc pur que l'on précipite par un carbonate alcalin, et le carbonate de zinc, ainsi obtenu, réduit par le charbon donne le métal pur.

#### MOLYBDÈNE.

Atome : Mo = 299,26 et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Mo}^2 = 598,52$  et 4 volumes.

Densité primitive 9,97.

Le molybdène se rencontre dans la nature en combinaison avec le soufre, sulfure de molybdène, et avec le plomb; mais c'est surtout de la première de ces combinaisons qu'il est extrait. Ce métal forme avec l'oxygène les oxydes  $\text{Mo}^3 \text{O}$ ,  $\text{Mo}^2 \text{O}^2$  qui sont des bases salifiables, et l'oxyde  $\text{Mo}^2 \text{O}^3$  ou plutôt  $\text{Mo}^2 \text{H O}^4$  qui constitue l'acide molybdique.

Le sulfure de molybdène  $\text{Mo}^2 \text{S}^2$ , dont la densité est connue, nous

a servi à déterminer le volume du molybdène à l'état de combinaison. Dans le premier oxyde et dans plusieurs sels dont les densités sont connues, on trouve également la confirmation des 4 volumes de la proportion de molybdène (p. 406 et 436).

La chaleur spécifique du molybdène est, d'après M. Regnault, 0,07218 et la chaleur atomique 43,20. La chaleur spécifique trouvée par Dulong et Petit égale à 0,0659 et qui donne pour chaleur atomique 59,44 se rapprochait davantage du nombre 40, la somme moyenne. Au total, ces deux nombres confirment la proportion admise.

#### MOLYBDÈNE MÉTAL. Mo El.

Le molybdène s'obtient facilement à l'état métallique en chauffant l'un de ses oxydes dans un tube de porcelaine dans lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène sec pendant que l'oxyde est au rouge blanc; quand il ne se forme plus d'eau c'est un signe certain que l'oxyde est réduit et qu'il faut cesser le feu, en continuant toutefois le courant de gaz hydrogène jusqu'au refroidissement. On trouve alors le molybdène métallique dans le tube sous forme d'une poudre gris de cendre qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir et conduit bien l'électricité.

Le même oxyde calciné dans un creuset avec du charbon à la température rouge donne quelques parties de métal aggloméré et parfois de petites masses ressemblant à de l'argent mat. La densité du molybdène ainsi obtenu égale 8,936. Par le calcul on trouve dans les sels neutres 9,97 et 4 volumes.

Le molybdène n'est pas ductile, il s'aplatit seulement un peu sous le marteau avant de se briser; il ne s'altère point à l'air sec. Il entre difficilement en fusion; on l'obtient cependant en culot hors du contact de l'air. Mais chauffé dans l'air jusqu'à l'incandescence il se transforme en acide molybdique.

Ce métal n'est point attaqué par les acides phosphorique et chlorhydrique; l'acide azotique, au contraire, le dissout et le transforme en acide molybdique si l'acide est en excès; si c'est au contraire le métal qui est en excès il se forme de l'azotate de molybdène. L'azotate de potasse le transforme en molybdate de potasse à l'aide de la chaleur.

### TUNGSTÈNE OU WOLFRAMIUM.

Atome : Tg ou W = 594,2 et 2 volumes.

Proportion :  $W^2 = 4188,40$  et 4 volumes.

Densité primitive : 19,8.

Le tungstène a été découvert par les frères d'Elhujat ; mais avant eux Schéele avait trouvé l'acide tungstique, et Bergmann avait présumé que cet acide avait pour base un métal.

Le tungstène se rencontre, à l'état d'acide tungstique, dans plusieurs minéraux, principalement dans le wolfram, tungstate double de fer et de manganèse, et dans le tungstate de chaux ; on a aussi trouvé un tungstate de plomb cristallisé en octaèdres, mais il est très-rare.

Les volumes que nous donnons à la proportion de tungstène sont confirmés par l'examen que nous avons fait du tungstate de chaux (p. 136). D'ailleurs, le métal libre tel qu'on l'obtient, possédant une densité qui s'élève à 17,5, nous amène forcément à la proportion de 4 volumes, puisqu'à cet état d'agglomération imparfaite il n'offre déjà plus que 4 volumes  $\frac{1}{2}$  par proportion.

Le tungstène en se combinant avec l'oxygène donne un bioxyde  $W^2 O^2$  qui ne se combine pas aux acides et qu'on peut combiner à la soude, et l'acide tungstique  $W^2 H O^4$ , qu'on formule ordinairement sans hydrogène et qui forme des sels nombreux avec les bases.

La chaleur spécifique du tungstène est, d'après M. Regnault, de 0,03636, et ce nombre donne pour chaleur atomique 45,193, nombre un peu plus élevé que la moyenne ordinaire qui n'est que de 40.

#### TUNGSTÈNE MÉTAL. W El.

Le tungstène métal s'obtient en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur de l'acide tungstique chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Le métal reste dans le tube à l'état de poudre grise, pesante, qui prend l'aspect métallique par le frottement.

En réduisant l'acide tungstique dans un creuset brasqué on obtient le métal plus aggloméré sans toutefois qu'il soit fondu. C'est alors qu'on lui trouve la densité 17,50 que nous avons mentionnée.



Le tungstène décompose l'eau à la chaleur rouge et se transforme en acide tungstique. Chauffé au rouge au contact de l'air il se transforme également en acide tungstique. Il n'est point altéré par l'air à la température ordinaire. L'acide chlorydrique est sans action sur le tungstène métallique. L'acide nitrique au contraire l'attaque vivement, le décompose en partie et le transforme en acide tungstique. L'acide sulfurique concentré agit de même sous l'influence de la chaleur.

#### URANIUM.

Atome :  $U = 562,5$  et 2 volumes.

Proportion :  $U^2 = 4425$ , et 4 volumes.

Densité primitive : 18,75.

Équivalent admis :  $U = 750$ .

L'uranium se rencontre à l'état d'oxyde dans le pechblende de Bohême et à l'état de phosphate dans l'uranite d'Autun.

Nous ferons connaître en leur lieu les divers oxydes d'uranium, qui diffèrent notablement, tels qu'on les formule, des oxydes des autres métaux.

#### URANIUM MÉTAL. U El.

C'est à M. Pelligot qu'on doit la découverte de l'uranium à l'état de métal parfait. Son procédé, qu'il a perfectionné récemment, consiste à introduire dans un creuset de porcelaine vernie, du sodium qu'il recouvre de chlorure de potassium bien sec, puis d'un mélange de ce sel et de protochlorure d'uranium. Le creuset de porcelaine fermé est mis dans un creuset brasqué en terre qu'on remplit de charbon en poudre et qu'on ferme également avec un couvercle; on le chauffe au rouge jusqu'à ce que la réaction entre le protochlorure d'uranium et le sodium se produise; puis on le porte immédiatement dans le fourneau à vent, et on le maintient au rouge blanc pendant 15 à 20 minutes. Quand le creuset est refroidi on y trouve une scorie qui contient plusieurs globules d'uranium fondu.

Le métal ainsi obtenu est assez malléable; sa couleur est d'un blanc bleuâtre; il se ternit facilement à l'air et prend une teinte jaunâtre. Chauffé au rouge, il brûle avec une vive incandescence et il se recouvre d'un oxyde volumineux. La densité observée de l'uranium est très-remarquable, elle est égale à 18,4.

En étudiant précédemment le produit longtemps connu sous le nom d'urane métal, qui s'obtient en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur l'oxyde vert d'uranium chauffé dans un tube de porcelaine, et que M. Pelligot a reconnu pour le protoxyde d'uranium, nous avons cru trouver 4 volumes à la proportion d'uranium, mais on ignorait alors la densité du métal, et comme la densité primitive est toujours supérieure à celle du métal libre, nous trouvons maintenant qu'il n'y a point accord entre la théorie des volumes solides et le poids atomique déterminé à 750, puisque ce nombre correspondrait à la densité 12,50 pour le métal, nombre évidemment d'un tiers trop faible. Ce poids atomique devrait, selon nous, être augmenté de moitié; ce serait alors 1125 pour la proportion de deux atomes réels, ce poids, dans la deuxième série des métaux, correspondant à 18,75 de densité primitive; nombre qui s'accorde avec la densité observée du métal libre 18,40.

#### **RHODIUM.**

Atome :  $Rh = 326,2$  et 2 volumes.

Proportion :  $Rh^2 = 652,4$  et 4 volumes.

Densité primitive : 10,87.

Le rhodium a été découvert en 1803 par Wollaston. On le trouve dans les minerais de platine et quelquefois aussi combiné à l'or.

Le rhodium en se combinant à l'oxygène forme deux oxydes principaux : le protoxyde  $Rh^2 O$ , et le sesqui-oxyde  $Rh^4 O^3$ , tous deux sont basiques. On connaît en outre plusieurs oxydes salins. Le sesqui-oxyde en se combinant aux acides donne des sels dont les dissolutions sont rouges ou roses. Les chlorures double de rhodium et de sodium, ou de rhodium et de potassium, cristallisent en prismes rectangulaires d'un beau rouge, dont la densité peut servir à vérifier le volume du rhodium dans ses combinaisons.

#### **RHODIUM MÉTAL. $Rh$ El.**

Le rhodium s'extrait du chlorure double de rhodium et de sodium qu'on retire des eaux mères qui restent après la précipitation du platine dans le traitement de son minerai par l'eau régale. On chauffe ce chlorure double desséché dans un tube de verre

dans lequel passe un courant de gaz hydrogène, et la matière lavée ensuite laisse le rhodium métallique.

Le rhodium est gris comme le platine, presque infusible, il se soude plus difficilement que le platine; sa densité est égale à 10,64. Ce métal est cassant et très-dur; il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, ni à chaud, à moins qu'il ne soit très-divisé.

Lorsque le rhodium est pur et agrégé, les acides les plus énergiques et l'eau régale ne l'attaquent pas; mais s'il est allié au platine ou à d'autres métaux il se dissout dans l'eau régale. La potasse et le nitrate de potasse l'attaquent à l'aide de la chaleur rouge et peuvent le transformer en sesqui-oxyde. Le bi-sulfate de potasse produit le même effet et il y a formation d'un sulfate double de potasse et de sesqui-oxyde de rhodium.

#### PALLADIUM.

Atome :  $\text{Pd} = 352,6$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Pd}^2 = 665,2$  et 4 volumes.

Densité primitive : 11,08.

Le palladium a aussi été découvert par Wollaston dans les minerais de platine de l'Amérique méridionale où il s'offre en grains aplatis d'une texture rayonnée. Depuis on l'a extrait en assez grande quantité de l'auro-poudre, qui est un alliage de 86 parties d'or, 10 de palladium et 4 d'argent, et d'un autre minerai d'or de la mine de Gorgo-Soco au Brésil.

Le palladium forme avec l'oxygène un protoxyde  $\text{Pd}^2\text{O}$ , et un oxyde  $\text{Pd}^2\text{O}^2$ . Ces oxydes combinés aux différents acides donnent des sels simples difficilement cristallisables, mais le nitrate double de palladium et d'ammoniaque cristallise facilement. Le chlorure double de palladium et de potassium donne aussi de beaux cristaux non déliquescents qui peuvent servir à reconnaître le volume de la proportion de palladium dans les sels neutres.

La chaleur spécifique du palladium est, d'après M. Regnault, de 0,05927, et ce nombre multiplié par le poids de la proportion 665,2 donne pour chaleur atomique 39,426.

#### PALLADIUM MÉTAL. $\text{Pd El}$ .

Le palladium s'extrait, pour la plus forte partie, de l'auro-poudre

du Brésil. Cet alliage est dissous dans l'eau régale, la liqueur acide est neutralisée par du carbonate de soude, et en y versant une solution de cyanure de mercure le palladium seul est précipité à l'état de cyanure, tandis que l'or et l'argent restent en dissolution.

Cependant lorsque le minerai contient du cuivre et du plomb, il faut séparer préalablement ces métaux. On y parvient en plongeant des lames de zinc dans la dissolution du minerai par l'eau régale, et en séparant le dépôt noir qui s'est formé par l'acide azotique faible, lequel dissout le cuivre et le plomb et laisse un résidu contenant les autres métaux qui sont redissous par l'eau régale; la dissolution neutralisée par le carbonate de soude est alors traitée par le cyanure de mercure, ainsi que nous l'avons dit. Le cyanure de palladium étant soumis à la calcination donne du palladium pur.

Le palladium est un métal brillant plus blanc que le platine et moins que l'argent. Il fond à peine à la plus haute chaleur du feu de forge, il est malléable et peut se forger et se braser au rouge blanc. Fondu, sa densité est de 11,30, et par l'action du laminoir cette densité s'élève à 11,86.

Le palladium ne se combine directement à l'oxygène à aucune température, aussi est-il considéré comme un métal précieux; il est même préféré à l'argent pour certains instruments, parce qu'il ne noircit pas par l'action de l'hydrogène sulfuré. Allié à un dixième d'argent il est aussi employé par les dentistes.

Le palladium n'est point attaqué par l'acide sulfurique; mais il se dissout dans l'acide azotique à chaud et dans l'eau régale.

#### **RUTHENIUM.**

Atome :  $Rt = 523$  et 2 volumes.

Proportion :  $Rt^2 = 646$  et 4 volumes.

Densité primitive : 10,76.

Le ruthenium se trouve dans les sables platinifères; il a été longtemps confondu avec l'iridium dont il diffère pourtant d'une manière notable par sa densité à l'état métallique qui n'est que de 8,6, tandis que l'iridium possède une densité que nous croyons être de 20,55. La densité calculée du ruthenium, en lui donnant 4 volumes par proportion, comme l'iridium et les autres métaux avec lesquels il offre le plus d'analogie, est de 10,76.

Les sels de ruthenium n'ont pas encore été suffisamment étudiés pour qu'on pût démontrer quelle est la densité que porte ce métal dans ses composés neutres.

#### RUTHENIUM MÉTAL MIXTE. Rt El.

Le ruthenium métal s'extrait de l'osmiure d'iridium impur, en chauffant ce composé, pulvérisé, dans un tube de porcelaine avec moitié de son poids de sel marin, et faisant passer dessus un courant continu de gaz chlore humide; le produit qui en résulte est dissous dans de l'eau chauffée à 50 degrés et additionnée d'un peu d'ammoniaque liquide qui précipite le sesqui-oxyde de ruthenium mêlé d'oxyde d'osmium. Ces deux oxydes étant chauffés dans une cornue avec de l'acide nitrique, l'oxyde d'osmium est transformé en acide osmique qui se volatilise en prolongeant l'ébullition; le résidu est alors calciné dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre, puis dissous dans de l'eau privée d'air, et la dissolution est abandonnée douze heures dans un flacon bouché et bien rempli. Il reste alors à decanter la liqueur qui est d'un jaune orange, à la neutraliser par de l'acide azotique et à recueillir le sesqui-oxyde de ruthenium qui se précipite en poudre noire. Cet oxyde, lavé et séché, étant soumis à l'action d'un courant de gaz hydrogène dans un tube de porcelaine chauffé donne du ruthenium métallique.

Le ruthenium est gris et ressemble à l'iridium. Il est infusible, ne se soude pas à la chaleur blanche, il peut être seulement aggloméré par l'effet d'une forte pression. Sa densité est égale à 8,6.

#### ARGENT.

Atome :  $\text{Ag} = 337,50$  et 2 volumes.

Proportion double :  $\text{Ag}^2 = 4350$  et 8 volumes.

Densité primitive : 44,25.

L'argent se trouve dans la nature à l'état natif en cristaux cubiques et octaédriques. On le trouve aussi allié avec l'or, l'antimoine, l'arsenic, le tellure et le mercure, ou combiné avec le soufre, le chlore, le brome et l'iode.

La chaleur spécifique de l'argent étant égale à 0,05704, donne pour chaleur atomique 76,96, nombre évidemment une fois trop élevé. Et si nous joignons à cette considération la connaissance que

nous avons acquise du double volume de la proportion d'argent à l'état de combinaison (p. 437), nous ne pouvons nous dispenser de la ramener à son poids véritable. En effet la proportion d'argent serait unique parmi les métaux dans ses 8 volumes à l'état neutre et solide de combinaison. Nous prendrons donc la proportion pour 4 atomes réels, et comme nous formulons en atomes nous aurons pour les trois oxydes d'argent connus les formules suivantes :

Sous-oxyde :  $\text{Ag}^8 \text{O}$  ;

Protoxyde :  $\text{Ag}^4 \text{O}$  ;

Deutoxyde :  $\text{Ag}^4 \text{O}^2$  ;

L'oxyde inférieur  $\text{Ag}^8 \text{O}$  qui représente 16 volumes d'argent combinés à 2 volumes d'oxygène ne se combine point aux acides et ne supporte pas la température de l'eau bouillante sans se réduire.

C'est l'oxyde  $\text{Ag}^4 \text{O}$ , en volumes  $\text{Ag}^8 \text{O}^2$ , qui jouit des propriétés basiques des protoxydes ordinaires ; il se combine aux acides avec facilité. Le deutoxyde  $\text{Ag}^4 \text{O}^2$  paraît indifférent. Toutefois il est stable, il cristallise et supporte la température de l'ébullition de l'eau sans se décomposer.

#### ARGENT MÉTAL, Ag. El.

Deux procédés sont suivis pour extraire l'argent de ses minerais, savoir : pour le sulfure d'argent mêlé au sulfure de plomb, on emploie le grillage, la fonte avec le charbon qui donne le plomb argentifère, et la coupellation qui transforme le plomb en litharge et laisse l'argent intact. Les autres minerais d'argent sont traités par l'amalgamation après un grillage préalable avec addition de sel marin qui transforme l'argent en chlorure ; on agite longtemps cette matière réduite en poudre sur des morceaux de fer et du mercure liquide dans suffisante quantité d'eau. Il se forme du chlorure de fer et un amalgame d'argent ; une partie du mercure s'extrait par le filtrage à la peau de chamois et le reste par la distillation de l'amalgame solide. Dans cette distillation le mercure est recueilli sous l'eau et sert indéfiniment, et l'argent s'obtient comme un gâteau poreux.

Dans les laboratoires on purifie l'argent en le dissolvant dans l'acide nitrique et versant dans la dissolution du sel marin, chlorure de sodium, qui par une double décomposition précipite l'argent à l'état de chlorure d'argent insoluble, tandis que les métaux

étrangers et le nitrate de soude restent en dissolution. On lave et on dessèche ce chlorure d'argent, on le mêle à 70 pour cent de craie et 4 à 5 pour cent de charbon, puis on introduit ce mélange dans un creuset d'argile que l'on porte à une forte chaleur blanche. Après le refroidissement on trouve l'argent en culot au fond du creuset.

L'argent pur fondu est d'un blanc éclatant, il est susceptible du plus beau poli et conserve son éclat dans l'air exempt de vapeurs sulfureuses. L'argent est après l'or le plus malléable des métaux. Sa ténacité est aussi très-grande; il est moins dur que le cuivre, aussi l'alliage d'un peu de cuivre est-il usité pour augmenter la dureté de l'argent destiné à l'orfèvrerie et aux monnaies.

L'argent entre en fusion à la chaleur blanche, ou de 1023 degrés du thermomètre à air. Il ne s'oxyde à aucune température; cependant quand l'argent pur fondu se solidifie, il se produit un mouvement dans la masse qu'on attribue à la séparation d'un peu d'oxygène que le métal avait pris au moment de sa liquéfaction.

L'acide azotique dissout facilement l'argent. L'acide sulfurique concentré le dissout aussi à l'aide de la chaleur; l'acide chlorhydrique l'attaque difficilement. L'argent n'est point attaqué par le nitre et par les alcalis caustiques, aussi se sert-on en chimie de creusets d'argent pur toutes les fois qu'il s'agit de fondre un corps à l'aide d'un alcali. Les creusets de platine seraient promptement altérés et détruits dans le même cas.

Les anciens chimistes, en parlant de l'or et de l'argent, métaux précieux par leur rareté et leur inaltérabilité, les ont nommés les métaux nobles, et les chimistes modernes ont accepté ce titre en joignant à la même classe les métaux inoxydables; mais ils ne se sont pas rendu compte, ni les uns ni les autres, de la cause de cette inaltérabilité qui les caractérise. Pour nous qui croyons savoir que l'état métallique proprement dit est un état de combinaison d'un élément pondérable basique ou fluide électrile, nous concevons très-bien que ces métaux nobles sont ceux qui ont à toutes les températures plus d'affinité pour l'électrile que pour l'oxygène. Ce n'est donc pas par indifférence ou par la faiblesse de leurs affinités que l'or et l'argent gardent leur état métallique, mais bien à cause

de l'affinité puissante qu'ils ont pour l'élément impondérable oxygène.

### OR (AURUM).

Atome :  $\text{Au} = 613,90$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Au}^2 = 1227,80$  et 4 volumes.

Densité primitive 20,49.

L'or, le plus estimé des métaux précieux, se rencontre dans presque tous les pays, mais en petites quantités. Les mines d'or et de **sables** aurifères les plus célèbres sont situées au Mexique, au Pérou, dans la Californie, dans les monts Ourals et Altaï en Sibérie, et en Australie.

L'or se rencontre presque toujours à l'état natif, soit pur, soit allié à des quantités variables d'argent. Cependant on le trouve aussi combiné au tellure, en Transylvanie, et les pyrites en filons des terrains primitifs contiennent toutes de l'or, et souvent en quantité suffisante pour qu'on puisse l'extraire avec avantage.

L'or ne peut être combiné à l'oxygène par des moyens directs, ce qui tient à sa grande affinité pour l'électrile. Mais indirectement il forme deux oxydes qui ont pour formule  $\text{Au}^4\text{O}$  et  $\text{Au}^4\text{O}^3$ , un sous-oxyde et un sesqui-oxyde. Ces oxydes ne peuvent s'unir aux oxacides pour former des sels.

En traitant l'or par l'eau régale on obtient un sesqui-chlorure d'or, lequel peut former avec la soude, la potasse et l'ammoniaque, des sels doubles cristallisables qui peuvent servir à déterminer quel est le volume atomique de l'or combiné. Au reste, le volume de l'or à l'état mixte métallique indique assez par sa densité  $= 19,5$ , que la proportion possède 4 volumes spécifiques. Car le poids 1227,80, divisé par 19,5 augmenté de moitié, donne 4 volumes  $1/4$ , et nous savons que le volume du métal mixte est toujours plus grand que celui du métal combiné.

La chaleur spécifique de l'or, déterminée par M. Regnault, est égale à 0,03244, et ce nombre multiplié par le poids de la proportion, donne 39,829 pour sa chaleur atomique, ce qui démontre que la proportion d'or est bien prise.



OR MÉTAL. Au El.

L'or des sables aurifères est recueilli par des procédés fort simples qui varient suivant les pays, et qui consistent en lavages, dans le but d'entraîner les terres et de permettre aux paillettes d'or, ordinairement très-petites, de gagner le fond des vases par l'effet de leur densité. En Sibérie, les sables aurifères sont lavés sur des tables percées d'ouvertures de 2 centimètres de diamètre. Un ouvrier remue le sable à la pelle pendant qu'un courant d'eau tombe dessus et entraîne les terres délayées, le sable fin et les paillettes d'or, sur une grande table légèrement inclinée et recouverte d'une toile. Dans ce travail, les terres sont enlevées tandis que les parties les plus pesantes, souvent ramenées en haut de la table avec un balai, finissent par contenir une forte proportion d'or. Un second lavage sur des tables plus petites enrichit encore le dépôt, et lorsqu'on en a séparé le fer titané et l'oxyde de fer magnétique avec un barreau aimanté, il est fondu dans de grands creusets en graphite, desquels on extrait l'or qui a gagné le fond des creusets et celui des scories encore riches, donnant un plomb aurifère qu'on traite par la coupellation.

Dans d'autres mines on soumet le sable riche à l'amalgamation comme nous l'avons indiqué pour l'argent, et l'on retire, de la partie solide de l'amalgame, de l'or souvent mêlé d'argent.

Pour extraire l'or des pyrites aurifères on les réduit en poudre et on fait passer cette poudre, tenue en suspension dans l'eau, dans deux ou trois appareils d'amalgamation où le minerai est constamment agité sur du mercure étendu à 4 centimètre d'épaisseur, les paillettes d'or sont dissoutes pendant le passage du minerai, et au bout de trois ou quatre semaines de travail on en retire par la filtration du mercure à travers la peau de chamois un amalgame solide, contenant environ le tiers de son poids en or, qu'on soumet à la distillation ainsi que nous l'avons expliqué.

Pour reconnaître la richesse d'une mine d'or, on emploie un procédé très-simple qui mérite d'être cité. On traite le minerai pulvérisé par l'eau régale qui dissout l'or, on filtre, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, et on verse dans la liqueur une dissolution de sulfate de protoxyde de fer qui précipite l'or; on jette le tout sur un filtre pesé à l'avance sur lequel l'or reste. Ce

filtre lavé et séché avec son contenu indique par le poids qu'il a acquis la proportion d'or du minerai essayé.

Pour l'essai d'une pyrite aurifère (sulfure de fer), on traite le sulfure pulvérisé par l'acide nitrique fumant qui laisse l'or et le soufre intacts. Ces deux corps recueillis et lavés sont chauffés dans un creuset de porcelaine pour vaporiser le soufre, et si la pyrite contient de l'or on le trouve au fond du creuset.

D'après M. Boussingault, il vaut mieux griller le sulfure en premier lieu, pulvériser le résidu et le laver à grande eau pour enlever les parties légères. L'or qui reste est lavé par l'acide chlorhydrique, pour enlever les dernières portions de fer oxydé.

Dans les laboratoires, on se procure l'or pur, en traitant l'or du commerce ou la monnaie d'or ordinairement alliée à un dixième de cuivre et quelquefois à un peu d'argent, de la manière suivante : On lamine l'or et on le dissout dans l'eau régale, on évapore à feu doux et à sec, on redissout le chlorure d'or par l'eau en séparant avec soin le précipité insoluble de chlorure d'argent qui peut s'être formé; on verse alors dans la dissolution du sulfate de protoxyde de fer qui précipite l'or sous forme de poudre brune. Cette poudre lavée par l'acide chlorhydrique étendu et avec de l'eau pure est ensuite fondue avec un peu de borax et de nitrate de potasse dans un creuset de terre; le culot que l'on obtient est de l'or pur.

L'or métal se distingue par sa belle couleur jaune, son éclat et son inaltérabilité à toutes les températures. Sa densité est égale à 19,5. Il fond à une forte chaleur blanche dont la température est évaluée à 1200 degrés du thermomètre à air.

C'est aussi le plus malléable de tous les métaux. Réduit en feuilles de  $\frac{1}{10000}$  de millimètre d'épaisseur, il laisse passer une lumière verte. Il jouit encore d'une grande ténacité, mais il ne possède pas une grande dureté; c'est pour cette raison qu'on l'allie dans les monnaies à un dixième de cuivre.

L'or cristallise facilement par fusion, il affecte alors la forme cubique, c'est aussi la forme cristalline de l'or natif.

L'or ne s'oxyde directement à aucune température, il est inattaquable par les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique; l'eau régale le dissout et le transforme en perchlorure d'or. Le chlore et le brome attaquent facilement l'or même à froid. L'iode

l'attaque à peine. Les sulfures alcalins forment avec l'or un sulfure double dans lequel le sulfure d'or  $\text{Au}^4\text{S}^2$  joue le rôle de sulfacide. L'arsenic se combine à l'or sous l'influence de la chaleur et rend ce métal très-cassant.

#### PLATINE.

Atome :  $\text{Pt} = 616$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Pt}^2 = 1232$  et 4 volumes.

Densité primitive : 20,55.

Le platine a été trouvé en Amérique, dans les sables aurifères; les Espagnols l'appelèrent *platina* qui signifie *petit argent*. Il fut apporté en Europe en 1741, par l'Anglais Wood. Plus récemment il a été trouvé en Sibérie sur le penchant occidental des monts Ourals.

On connaît deux oxydes de platine dans lesquels la proportion de 1232 en poids se combine à 100 et à 200 d'oxygène. Considéré en volume, le protoxyde contient 4 volumes de platine et 2 volumes d'oxygène; le deutoxyde 4 volumes de platine et 4 volumes d'oxygène.

Ces oxydes se combinent aux oxacides et donnent des sels qui, la plupart, ne cristallisent pas. Mais les sels de bi-oxyde de platine forment avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque des chlorures doubles qui se précipitent en petits cristaux jaunes et dans lesquels on peut chercher le volume du platine combiné. Nous verrons d'ailleurs que le platine métal possède une densité qui conduit aussi à 4 volumes par proportion, ou 2 volumes par atome.

La chaleur spécifique atomique du platine est égale à 59,95, en la calculant sur la chaleur spécifique trouvée par M. Regnault, de 0,05245.

#### PLATINE MÉTAL. Pt El.

Le minerai de platine qu'on rencontre en Amérique et dans l'Oural se compose de grains irréguliers, arrondis ou aplatis, de grosseur variable, souvent fort petits et offrant quelquefois des traces de cristallisation. On a cependant trouvé en Sibérie des pépites de platine pesant jusqu'à 10 kilogrammes.

On opère ordinairement le lavage des sables platinifères comme nous l'avons indiqué pour l'or, jusqu'à ce qu'on ait réuni des sables

riches. Mais ce sable contient beaucoup d'autres métaux qui sont ordinairement l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium, le ruthenium, l'or, l'argent, le fer et le cuivre.

Si le minerai contient de l'or on l'extrait préalablement par l'amalgamation ainsi que l'argent; il est ensuite traité par l'eau régale à plusieurs reprises avec un excès d'acide chlorhydrique et un peu d'eau, afin de dissoudre le platine sans attaquer l'osmium. Dans cette opération il se dégage des vapeurs d'acide osmique, très-délétères, qu'il faut enlever par le tirage d'une bonne cheminée. Les liqueurs des divers traitements étant réunies et décantées après un repos suffisant, on verse dedans une dissolution concentrée de sel ammoniac qui précipite le platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniac.

En calcinant le chlorure double de platine et d'ammoniac dans un creuset, on obtient une masse spongieuse et peu cohérente de couleur grise sans éclat, qu'on nomme éponge de platine, et qui se compose de platine divisé.

L'or que l'on précipite de ses dissolutions offre aussi cet effet d'une grande division, mais il peut passer par la fonte à l'état de culot, tandis que le platine ne pouvant être fondu à la plus haute température de nos fourneaux, ne peut être ramené à l'état de métal cohérent que par des pressions successives opérées d'abord à froid et ensuite à de hautes températures, les parcelles métalliques finissent ainsi par se souder ensemble. Les précautions recommandées pour obtenir un métal bien homogène consistent : 1° à réduire en poussière l'éponge de platine en la froissant dans les mains; à la délayer et passer au tamis pour l'épurer des parties grossières lesquelles doivent être pulvérisées dans un mortier de marbre avec un pilon de bois, afin d'éviter de donner de la cohérence à la matière. 2° A mettre le plus grand soin pour éviter tout mélange de corps étrangers dans la boue de platine, chaque parcelle étrangère donnant un défaut au platine forgé. On peut d'ailleurs laver plusieurs fois la boue de platine pour en extraire les poussières étrangères. Ces préparations étant faites, la pâte de platine égouttée est soumise avec précaution à l'action d'une presse, puis chauffée à blanc dans un creuset de terre et battue sur l'enclume, en répétant plusieurs fois la chauffe à blanc et le martelage.

Le platine du commerce contient ordinairement une petite quantité d'iridium. Pour obtenir le platine pur on le dissout par l'eau régale, on verse dans la dissolution filtrée du chlorure de potassium qui produit un précipité jaune et cristallin de chlorure double de platine et de potassium mêlé de chlorure double d'iridium et de potassium de couleur rouge. On ajoute à ce précipité le double de son poids de carbonate de potasse et on le chauffe au rouge dans un creuset de terre. Il se forme du chlorure de potassium, le platine reste libre, et tandis qu'il se dégage de l'oxygène et de l'acide carbonique, l'iridium passe à l'état d'oxyde. Après avoir enlevé de la masse calcinée les sels alcalins par l'eau chaude, on attaque le résidu par l'eau régale affaiblie qui dissout le platine en laissant l'oxyde d'iridium. On verse alors une dissolution de sel ammoniacque dans la liqueur pour précipiter le platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniacque. On lave bien ce précipité et on le calcine pour obtenir le platine à l'état d'éponge ou de mousse de platine, qui peut être amené à l'état de platine cohérent et malléable par la pression et le martelage à la chaleur blanche, ainsi que nous l'avons indiqué.

Le platine métallique forgé ou laminé est d'un gris blanc assez brillant, il est très-malléable, surtout quand il est exempt d'iridium, mais un peu mou. Allié à une très-petite quantité d'iridium, tel qu'on le trouve dans le commerce, il possède plus de dureté et de force et convient mieux pour beaucoup d'usages. Sa ténacité est presque égale à celle du fer. C'est le plus pesant de tous les métaux, la densité du platine laminé ou martelé est de 20,98 à 21,55, d'après Wollaston. Il ne peut être fondu dans nos fourneaux, mais il peut se souder à lui-même à la chaleur blanche, ainsi que nous l'avons vu dans le traitement de l'éponge de platine.

Le platine n'est oxydé par l'air à aucune température. Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique sont sans action sur lui; toutefois, s'il est allié à une certaine proportion d'argent l'acide azotique le dissout. L'eau régale le dissout avec facilité et donne le deutochlorure  $Pt^2 Cl^4$ .

Le platine chauffé au rouge est attaqué par la lithine, la potasse et la soude caustique. Les carbonates alcalins ne l'attaquent pas. Un mélange de nitrate de potasse et d'un alcali caustique l'attaque

plus vivement que l'alcali pur. Le soufre, le phosphore et l'arsenic attaquent à la longue le platine laminé et se combinent à l'éponge de platine pour former des espèces d'alliages cassants et fusibles. Le charbon et la silice attaquent également le platine à la longue, c'est pourquoi il convient de préserver les creusets de platine du contact immédiat des charbons en les plaçant dans des creusets de terre avec de la chaux ou de la magnésie dans le fond.

On nomme noir de platine un précipité chimique de platine qu'on peut obtenir en faisant bouillir une dissolution de deutochlorure de platine avec du carbonate de soude et du sucre; le chlore se portant sur la soude, le platine se précipite; le sucre paraît destiné à se combiner à l'oxygène de la soude, pour former de l'acide carbonique qui se dégage, et sans doute de l'eau. L'opération se fait dans un ballon de verre qu'il est nécessaire d'agiter pour empêcher que le dépôt ne s'attache à ses parois.

On prépare également le noir de platine en dissolvant du protochlorure de platine  $Pt^2 Cl^2$  dans une dissolution d'hydrate de potasse, portant la liqueur à l'ébullition et ajoutant peu à peu de l'alcool qui produit un vif dégagement d'acide carbonique en même temps que le platine se précipite; on jette le précipité sur un filtre et on le sèche ensuite en le pressant entre des feuilles de papier joseph. Le sulfate de platine traité à chaud par l'alcool donne aussi du noir de platine; c'est même par ce procédé qu'on obtient le noir de platine le plus actif.

Le platine à différents états jouit de la propriété d'opérer les combinaisons chimiques comme le ferait un corps en ignition, ou l'étincelle électrique; mais c'est surtout le platine divisé à l'état d'éponge ou de noir de platine qui jouit à un haut degré de cette propriété.

Un fil de platine roulé en spirale suspendu au-dessus d'une lampe à l'alcool et porté au rouge par la flamme, reste incandescent longtemps après qu'on a éteint la lampe adroitement; la vapeur de l'alcool suffit pour produire une combustion au contact du fil de platine. L'action est plus vive si l'alcool est mêlé d'un peu d'éther, les produits de cette combustion incomplète sont acides et suffoquants.

Le noir de platine jouit de la propriété de condenser les gaz

par son séjour dans le gaz oxygène ou dans l'air. Selon Doëbereiner, il absorbe 250 fois son volume de gaz oxygène sans absorber d'azote.

Le noir de platine chargé de gaz oxygène sur lequel on jette quelques gouttes d'alcool pur en produit la combustion et devient incandescent. Si c'est le platine chargé d'oxygène qu'on jette dans l'alcool, il y a production d'acide acétique tant que le gaz oxygène condensé suffit pour le produire.

Le platine en éponge absorbe 50 à 40 fois son volume de gaz ammoniacque.

Le gaz ammoniacque mêlé de gaz oxygène se transforme en acide azotique au contact de la mousse de platine. Le deutoxyde d'azote et l'acide azotique donnent au contraire de l'ammoniacque dans une atmosphère de gaz hydrogène sous l'influence de l'éponge de platine.

Dans les deux expériences il est nécessaire de placer l'éponge de platine dans un tube de verre chauffé à 150 ou 200 degrés, au moyen d'une lampe à l'alcool qu'on promène en dessous pendant que le mélange gazeux le traverse.

Lorsque le noir de platine ou l'éponge ont perdu leurs propriétés on peut les leur rendre en les lavant à chaud avec de l'acide azotique, puis à l'eau en les séchant ensuite.

#### OSMIUM.

Atome : Os = 622,4 et 2 volumes.

Proportion : Os<sup>2</sup> = 1244,2 et 4 volumes.

Densité primitive : 20,73.

Ce métal a été découvert au commencement du siècle, par Tennant. On le trouve dans les minerais de platine en combinaison avec l'iridium, sous forme de grains blancs, d'aspect métallique, quelquefois cristallisés. Dans l'Oural il y a des grains qui sont remarquables par leur volume, leur éclat et leur texture lamelleuse.

Cet alliage d'osmium et d'iridium en proportions variables, auquel on donne le nom d'osmiure d'iridium, est d'une grande dureté, sa densité, d'après Berzélius, varie entre 19,55 et 21,118, et ces densités suffisent pour justifier la densité calculée 20,73, que nous

adoptons; car l'iridium, ainsi que nous le verrons, possède une densité normale à peu près pareille.

Nous attribuons 4 volumes à la proportion d'osmium, par la raison que ce métal est isomorphe avec le platine et l'iridium.

L'osmium en s'unissant à l'oxygène forme deux oxydes basiques, un oxyde neutre et deux acides.

#### OSMIUM MÉTAL. Os El.

Pour extraire l'osmium métallique de l'osmiure d'iridium qu'on rencontre dans le minerai de platine, il faut réduire en poudre les petits grains d'osmiure, le mêler avec trois parties de nitre et chauffer le mélange au rouge pendant une heure dans un creuset de terre. Les deux métaux prennent de l'oxygène à l'acide nitrique et se transforment en acides qui s'unissent à la potasse en formant de l'osmiate et de l'iridiate de potasse. Le mélange fondu est versé sur une plaque de métal où il refroidit. On dispose alors une cornue tubulée, munie d'un récipient entouré d'un liquide froid renouvelé, et après avoir introduit dans cette cornue les fragments de la matière coulée avec un excès d'acide nitrique, on chauffe pour volatiliser l'acide osmique, qui vient se condenser sur les parois du récipient en cristaux blancs. Ces cristaux d'acide osmique, après l'opération, sont dissous dans une solution de potasse, et au moyen de l'alcool qu'on y verse on précipite tout l'osmium à l'état d'osmite de potasse qui sert à préparer les divers sels d'osmium. Il reste alors dans la cornue une masse qu'on lave avec de l'eau, et l'on recueille sur un filtre le résidu insoluble qui contient encore de l'oxyde d'osmium et l'oxyde d'iridium en entier. On fait bouillir ces oxydes avec de l'eau régale qui les amène à l'état de chlorure, et versant du sel ammoniac dans la dissolution, il se précipite du chlorure double d'osmium et d'ammoniac et du chlorure double d'iridium et d'ammoniac. Ces chlorures doubles mis en suspension dans l'eau sont soumis à un courant d'acide sulfureux qui amène la dissolution du chlorure double d'iridium en lui enlevant un équivalent de chlore; tandis que le chlorure double d'osmium reste insoluble et peut être facilement recueilli.

Le chlorure double d'iridium et d'ammoniac obtenu en dissolution est soumis à l'évaporation et cristallisé en beaux cristaux



bruns qui servent à préparer l'iridium. C'est du chlorure double d'osmium et d'ammoniaque qu'on retire l'osmium métal, en le soumettant à la calcination. On l'obtient en masse compacte un peu boursoufflée et d'une couleur grise tirant sur le bleu.

L'osmium peut aussi être obtenu en plaques minces; il offre alors quelque ressemblance avec le platine; son éclat toutefois est moindre, et il est facilement pulvérisé par un choc. Ainsi obtenu, sa densité est égale à 40 environ, et cela nous fait croire que ce n'est point le véritable métal, mais un hydrure; car à l'état d'alliage avec l'iridium, il possède évidemment une densité de 20 environ, qui se trouve en rapport avec son poids atomique, et la formule  $\text{Os}^2 \text{H}$ , donne pour densité calculée 10,47. Le véritable osmium reste donc à découvrir.

Cet osmium métallique ne se fond pas avec le feu de forge. Au contact de l'air il brûle avec facilité et se transforme en acide osmique dont l'odeur est caractéristique. L'acide nitrique concentré attaque l'osmium et le transforme en acide osmique qui se dissout. L'eau régale le transforme également en acide osmique.

#### IRIDIUM.

Atome :  $\text{Ir} = 646,6$  et 2 volumes.

Proportion :  $\text{Ir}^2 = 1233,2$  et 4 volumes.

Densité primitive 20,55.

L'iridium a été découvert par Tennant en même temps que l'osmium dans l'osmiure d'iridium, minéral que nous avons décrit en traitant de l'osmium. On trouve aussi l'iridium allié au platine dans une proportion de 80 parties d'iridium pour 20 de platine, et la densité de ce composé s'élève à 22,5.

Nous avons déjà vu que l'osmiure d'iridium avait une densité variant de 19 à 21. On peut donc en conclure que la densité de l'iridium est bien 20,55. D'ailleurs son isomorphisme avec le platine et l'osmium indique que sa proportion doit avoir les 4 volumes que nous lui supposons.

L'iridium forme avec l'oxygène quatre combinaisons, qui sont :

Le protoxyde  $\text{Ir}^2 \text{O}$ .

Le sesquioxyde  $\text{Ir}^4 \text{O}^3$ .

Le bioxyde  $\text{Ir}^2 \text{O}^2$ .

L'acide iridique  $\text{Ir}^2 \text{H O}^4$ .

La chaleur spécifique de l'iridium impur, observée par M. Regnault, est de 0,05685, ce qui donne une chaleur atomique = 45,41. Mais ce que cette chaleur atomique a de trop peut être attribué à ce que le métal était impur.

IRIDIUM MÉTAL. Ir El.

On prépare l'iridium métallique en calcinant dans un creuset le chlorure double d'iridium et d'ammoniaque, dont nous avons décrit la préparation à l'article osmium.

L'iridium s'obtient tantôt en poudre grise, tantôt sous forme de masses spongieuses grises, qui prennent l'éclat métallique par le frottement et la teinte du platine. C'est un métal réfractaire à toutes les températures. Il ne se soude pas à lui-même; on parvient cependant à en faire des plaques solides en mouillant sa poudre, la pressant dans un papier joseph, la soumettant ensuite à une forte pression et la calcinant. Cependant le métal ainsi obtenu est poreux et cassant. Sa densité ne dépasse pas 16. Un globule obtenu par la décharge d'une batterie électrique avait 18,68 de densité, et conservait encore l'état poreux.

L'iridium étant un résidu de la fabrication du platine, est assez abondant dans les pays où l'on s'occupe de cette industrie; il est vendu sous forme de poudre noire, obtenue par précipitation.

L'iridium agrégé et calciné n'est point attaqué par l'acide nitrique ni par l'eau régale. S'il est allié au platine, il est attaqué et dissous par ce dernier agent. Chauffé au rouge avec la potasse ou le nitre, il passe à l'état d'acide iridique et se combine à la potasse. En présence du chlorure de potassium, le chlore l'attaque à la température rouge et le transforme en un chlorure double d'iridium et de potassium.

---

### TROISIÈME SÉRIE.

#### MÉTAUX AYANT TROIS VOLUMES PAR ATOME.

##### BARYUM.

Atome :  $Ba = 429$  et 5 volumes.

Proportion :  $Ba^2 = 858$  et 6 volumes.

Densité primitive 9,533.

Le baryum est le radical d'une terre pesante découverte par Scheele en 1774, et qui a été nommée baryte, et oxyde de baryum lorsqu'on a pu constater sa véritable composition. La baryte combinée à l'acide sulfurique, spath pesant des minéralogistes, se rencontre en grandes masses dans certaines contrées ; on la trouve aussi combinée à l'acide carbonique.

Le volume atomique du baryum, dans ses combinaisons neutres et solides, a été étudié dans son chlorure, son carbonate et son sulfate (p. 144), et les 5 volumes occupés par l'atome réel ont été mis en évidence. Il en résulte pour ce métal une densité primitive égale à 9,533.

L'étude de la chaleur spécifique atomique du carbonate de baryte confirme la bonne détermination de la proportion  $Ba^2 = 858$  en poids, car la chaleur atomique de ce sel donne par le calcul :  $Ba^2 = 40$ ,  $O = 20$ ,  $C O^2 = 80$ , total 140 ; et par l'observation on obtient 136.

##### BARYUM MÉTAL. Ba El.

C'est à Davy qu'on doit la découverte du baryum ; il obtint ce métal, en 1807, en soumettant à l'action d'une forte pile une petite capsule faite de baryte hydratée dans laquelle était déposé un peu de mercure ; la capsule reposait sur une lame métallique communiquant au pôle positif, tandis qu'un fil de platine amenait dans le mercure l'électrile du pôle négatif ; l'oxyde de baryum fut décomposé et il se forma un amalgame de baryum, qui fut immédiatement soumis à la distillation dans une cornue de verre et laissa du baryum pour résidu.

Le baryum a l'éclat et la couleur de l'argent ; il est un peu malléable. Exposé à l'air il s'oxyde rapidement ; il décompose l'eau, même à

froid, en dégageant du gaz hydrogène et se transformant en baryte, qui présente la saveur acre et caustique de la chaux. La densité de ce métal indiquée comme supérieure à 4,5, a été, nous le croyons, mal étudiée, et lorsque le métal sera obtenu à l'état de pureté, s'il n'a pas la densité primitive 9,533, qu'on lui trouve dans les sels, il devra cependant en présenter une en rapport avec ce nombre. Le strontium dont la densité primitive est égale à 6, ainsi que nous allons le voir, a été obtenu à l'état de liberté avec 2,5 de densité. Pour le baryum, vu la grande analogie de ces deux métaux, on doit trouver au moins 4.

#### STRONTIUM.

Atome :  $\text{Sr} = 274$  et 3 volumes.

Proportion :  $\text{Sr}^2 = 548$  et 6 volumes.

Densité primitive 6,088.

Les combinaisons du strontium ont été longtemps confondues avec celles du baryum par suite d'une grande analogie ; cependant la strontiane, protoxyde de strontium, possède une densité moindre que celle de la baryte, et ses sels ont pour caractère de colorer en rouge la flamme de l'alcool.

Nous avons étudié le volume atomique du strontium (p. 145) dans le carbonate, le sulfate et le nitrate, et la proportion de 2 atomes nous a toujours semblé être représentée par 6 volumes, ce qui donne à ce métal combiné la densité calculée 6,088. La densité du strontium est égale à 9,533.

La strontiane est éminemment basique et caustique, et comme la baryte et la chaux, elle solidifie l'eau avec production de chaleur.

#### STRONTIUM MÉTAL. $\text{Sr El.}$

Le strontium métal s'obtient en soumettant la strontiane à l'action d'une forte pile avec l'intervention d'un globule de mercure qui forme amalgame et qu'on sépare ensuite par la distillation.

Le strontium est très-ductile et peut être obtenu sous la forme d'une lame brillante d'un jaune de laiton clair. Il laisse sur la pierre de touche un trait brillant d'un jaune d'or, mais qui devient rouge de cuivre par une oxydation superficielle. Sa densité observée est égale à 2,842 (Bunsen).

Ce métal décompose l'eau très-énergiquement, même à froid ; il brûle avec une lumière blanche très-brillante dans le gaz oxygène, le chlore, le brome, l'iode et le soufre.

#### CADMIUM.

Atome :  $\text{Cd} = 548,4$  et 5 volumes.

Proportion :  $\text{Cd}^2 = 696,8$  et 6 volumes.

Densité primitive 7,74.

Le cadmium a été découvert en 1817 par Stromeyer ; il est peu répandu. On le trouve à l'état d'oxyde ou de carbonate disséminé, en petite quantité, dans le calcaire. Cet oxyde, qui paraît unique, a pour formule  $\text{Cd}^2 \text{O}$ .

Nous avons déterminé le volume occupé par le métal dans ses combinaisons en étudiant son carbonate et son sulfure (p. 145).

La chaleur spécifique du cadmium a été trouvée par M. Regnault, de 0,05669, et ce nombre multiplié par 696,8 lui donne une chaleur atomique égale à 39,302. Ce qui indique une proportion bien prise.

#### CADMIUM MÉTAL. Cd El.

Le cadmium métal est volatil, et cette propriété qui lui est commune avec le zinc, le mercure, etc., sert à l'obtenir à l'état de pureté. Pour obtenir le cadmium pur, on soumet un mélange d'oxyde ou de carbonate de cadmium et de charbon à la chaleur rouge dans une cornue, et le métal se sublimant vient se condenser en gouttelettes dans le col ou l'allonge disposé pour le recevoir.

Le cadmium métal est moins blanc que l'étain, auquel il ressemble d'ailleurs par l'aspect et par les propriétés. Il est ductile et malléable à un assez haut degré pour qu'on puisse l'étendre en feuilles minces et l'étirer en fils très-fins. Sa cassure est fibreuse. Il cristallise facilement en octaèdres réguliers. Après avoir été fondu, sa densité est de 8,604, et l'on remarque que sa surface se couvre d'arborisations en feuilles de fougère, en se refroidissant. Il est très-fusible et se liquéfie au-dessous de la chaleur rouge; chauffé plus fort, il bout et distille, ainsi que nous l'avons dit en parlant de son extraction. Chauffé au contact de l'air, sa vapeur s'enflamme et donne une fumée jaune se déposant en enduit sur les corps environnants.

Le cadmium est presque inaltérable à l'air, sa surface polie est seulement un peu ternie par une longue exposition. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu, avec dégagement de gaz hydrogène.

#### ÉTAIN.

Atome :  $\text{Sn} = 567,65$  et 5 volumes.

Proportion :  $\text{Sn}^2 = 755,50$  et 6 volumes.

Densité primitive 8,17.

L'étain est un métal très-anciennement connu, il en est fait mention dans les livres de Moïse. Il n'est pas très-commun, mais cependant on le rencontre dans toutes les parties du monde, principalement en Angleterre, en Saxe, en Bohême, en Asie, dans la presque île de Malacca et l'île de Banca, ainsi qu'au Mexique et au Chili.

L'étain ne se rencontre pas à l'état natif; on ne le trouve non plus que rarement à l'état de sulfure; c'est son deutoxyde qui constitue le seul minerai d'étain exploité. Ce minéral n'existe que dans les terrains primitifs, où il forme de petits filons irréguliers au milieu des roches granitiques.

L'étain forme deux combinaisons bien définies avec l'oxygène : le protoxyde  $\text{Sn}^2 \text{O}$  qui est basique, et le deutoxyde  $\text{Sn}^2 \text{O}^2$  ou acide stannique. On admettait autrefois un troisième oxyde intermédiaire  $\text{Sn}^4 \text{O}^3$ , mais il est considéré maintenant comme une combinaison des deux autres et constitue un oxyde salin. En effet, cet oxyde résultant de la combinaison de l'oxyde basique à l'acide stannique est neutre.

En étudiant l'étain dans ses combinaisons, nous avons constaté (p. 146), qu'il possède 5 volumes par atome ou 6 pour la proportion.

La densité calculée de l'étain, en divisant le poids de sa proportion par 9 est alors 8,17, tandis qu'à l'état de métal libre elle n'est que de 7,29, par l'observation.

Sa chaleur spécifique 0,05625 multiplié par 755,5, le poids de la proportion, donne à ce métal une chaleur atomique égale à 41,455.

#### ÉTAIN MÉTAL. $\text{Sn El.}$

En Angleterre, l'étain s'obtient de l'acide stannique, qu'on

trouve en filons et en dépôts dans divers terrains. Il est d'abord bocardé et lavé pour en séparer les gangues, puis chauffé dans de grands fourneaux où on le place couche par couche avec du charbon; on active le feu par le vent d'un fort soufflet, et l'oxyde est réduit par le carbone. Le métal fondu se réunit dans un bassin réservé à la partie inférieure du four, d'où on le fait couler quand la quantité est suffisante. Il est alors séparé des scories et des crasses qui le salissent en l'agitant avec un bâton de bois vert qui, par le bouillonnement qu'il occasionne, les amène à la surface. Sa température étant alors de fort peu supérieure à son point de fusion, c'est-à-dire à 228 degrés, on le laisse reposer pour ne couler dans les moules que la partie supérieure qui est la plus pure.

L'étain du commerce n'est pourtant jamais exactement pur, celui de Malacca approche seulement de la pureté parfaite. Pour obtenir l'étain chimiquement pur, il faut traiter l'étain ordinaire par l'acide nitrique qui le transforme en acide stannique, sous la forme d'une poudre blanche, traiter celui-ci par l'acide chlorhydrique faible pour enlever les oxydes étrangers, puis le réduire à l'état métallique en le chauffant dans un creuset brasqué.

L'étain pur est blanc comme l'argent; il a une odeur particulière qui se développe surtout lorsqu'on le tient dans la main. Il est mou et très-malléable, aussi le réduit-on en feuilles très-minces pour divers usages. Il a peu de tenacité, un fil de 2 millimètres ne supporte pas plus de 24 kilogrammes. L'étain auquel on fait subir une flexion rend un petit bruit particulier qu'on appelle cri de l'étain; ce bruit s'explique par la texture cristalline du métal, et l'on attribue le cri au frottement des cristaux les uns contre les autres.

La densité de l'étain, métal mixte, est égale à 7,29. Elle n'augmente pas par l'action du marteau. Fondu avec divers métaux plus pesants que lui, il donne des alliages dont la densité est plus grande que celle du métal le plus pesant; toutefois, la densité qu'il prend dans ses alliages ne doit pas dépasser celle qu'on lui trouve dans ses combinaisons, c'est-à-dire 8,47.

L'étain ne s'altère pas sensiblement par le contact de l'air à la température ordinaire. Mis en fusion, il se recouvre d'une pellicule dorée ou irisée qui provient d'une légère couche d'oxyde; chauffé plus fort l'oxyde se forme plus abondamment, et enfin au rouge

blanc, il entre en combustion avec une flamme blanche. A la chaleur rouge, l'étain décompose la vapeur d'eau en s'emparant de son oxygène, et se transforme en acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain avec dégagement de gaz hydrogène, l'acide sulfurique étendu l'attaque aussi à chaud, mais l'oxydation en est lente. Le même acide concentré l'attaque vivement à chaud avec dégagement d'acide sulfureux, et il se produit un sulfate de protoxyde d'étain.

L'acide azotique transforme l'étain en acide stannique. Si l'action a lieu à froid et avec un acide très-étendu, il n'y a aucun dégagement de gaz, mais on trouve dans la liqueur de l'azotate d'ammoniaque. A chaud, au contraire, et avec un acide concentré, il se dégage du deutoxyde d'azote, et il ne se forme que très-peu d'ammoniaque. Ce phénomène est dû à ce que l'ammoniaque et l'acide nitrique sont deux corps entièrement différents qui naissent du même radical; de telle sorte qu'on peut à volonté transformer l'ammoniaque en acide nitrique, en lui fournissant de l'oxygène, et l'acide nitrique en ammoniaque, en lui enlevant son oxygène. Dans le premier cas indiqué plus haut, l'étain s'empare de la totalité de l'oxygène et d'une partie de l'acide nitrique, et dans le second, cet acide nitrique à demi décomposé est chassé par l'ébullition avant son entière désoxygénation.

#### TELLURE.

Atome :  $\text{Te} = 401,6$  et 5 volumes.

Proportion :  $\text{Te}^2 = 802,12$  et 6 volumes.

Densité primitive 8,912.

Le tellure est un métal rare; on le trouve à l'état natif et dans diverses combinaisons avec l'or, l'argent, le fer, le bismuth et le sélénium. Son gîte principal est situé dans les mines de la Transylvanie, mais on l'a trouvé aussi à Schemnitz en Hongrie, et dans l'Altaï. Sa découverte a été faite en 1782 par Muller de Reichenstein.

En étudiant le tellure dans ses combinaisons (p. 146), nous avons trouvé que son atome devait posséder 3 volumes comme l'antimoine avec lequel il est isomorphe.

M. Regnault a trouvé par l'observation que la chaleur spécifique du tellure est égale à 0,05155. Ce nombre multiplié par 802,12



donne 41,549. Cette chaleur atomique prouve que la proportion du tellure est bien prise.

Le tellure forme deux combinaisons avec l'oxygène, et toutes deux peuvent être considérées comme des acides.

#### TELLURE MÉTAL. Te El.

Pour obtenir le tellure métallique à l'état de pureté, on prend ordinairement le tellure de bismuth de Schemnitz. Après avoir débarrassé le minerai de sa gangue par la pulvérisation et les lavages, on le mêle à poids égal avec du carbonate de soude ou de potasse en y ajoutant de l'huile pour former une pâte épaisse, et cette pâte est renfermée dans un creuset muni de son couvercle. On chauffe alors de manière à brûler l'huile, et quand la combustion est terminée, on porte au rouge blanc. Le creuset resté fermé étant refroidi, on en retire la masse qu'on pulvérise et qu'on lave sur un filtre avec de l'eau privée d'air, ce filtre étant constamment rempli et placé de manière à éviter le contact de l'air. Lorsque l'eau traverse la matière sans prendre de coloration, le lavage est terminé. Par la calcination on a déterminé la combinaison du tellure au potassium qui s'est produit, et ce composé soluble est entraîné par l'eau qu'il colore en rouge de vin, tandis que le bismuth mêlé de charbon reste sur le filtre. La liqueur filtrée exposée à l'air se décompose bientôt par l'oxydation du potassium qui se transforme en potasse, et le tellure se précipite à l'état d'une poudre grise. Cette poudre contient ordinairement du calcium dont on la sépare en la faisant bouillir avec de l'eau acide; et du manganèse, du fer et de l'or dont on sépare le tellure par la distillation dans un courant de gaz hydrogène.

A l'état de pureté, le tellure est d'un blanc d'argent très-brillant. On peut l'obtenir en cristaux rhomboédriques, et il paraît démontré qu'il est isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine.

Le tellure est cassant et se réduit facilement en poudre, son poids spécifique moyen est égal à 6,2455, d'après Berzélius. Ce chiffre est bien éloigné de 8,912, sa densité normale à l'état neutre; mais l'état oxygène du tellure métallique est bien manifeste; nous verrons du reste que l'antimoine est dans le même cas, et que pourtant son volume est facile à constater dans les sels où ce métal entre comme base.

### ANTIMOINE.

Atome :  $\text{Sb} = 403,23$  et 5 volumes.

Proportion :  $\text{Sb}^2 = 806,50$  et 6 volumes.

Densité primitive 8,964.

L'antimoine uni au soufre ou à l'oxygène se rencontre dans une infinité de lieux, on le trouve aussi quelquefois à l'état métallique. Les anciens chimistes connaissaient ce métal sous le nom de *régule d'antimoine*, tandis qu'ils appliquaient à son sulfure le nom d'*antimoine* ou de *stibium*.

L'antimoine forme avec l'électrile une combinaison avec prédominance de ce corps oxique, et par suite il jouit de la propriété de s'unir aux corps basiques; c'est ainsi qu'il forme l'antimoniure d'hydrogène et divers antimoniures métalliques dans lesquels on lui trouve 16 volumes pour la double proportion, au lieu des 12 volumes qu'il possède dans les sels neutres (p. 147).

Dans ses combinaisons à l'oxygène, il forme deux oxydes basiques, un acide qu'on formule  $\text{Sb}^4 \text{O}^6$ , mais qui doit être plutôt l'acide à double basse  $\text{Sb}^4 \text{H O}^6$ , et enfin, un oxyde salin.

L'antimoine possède une chaleur spécifique égale à 0,05077, et sa chaleur atomique est alors de 40,946. C'est une preuve évidente que sa proportion est bien prise du poids de 806,50, et non du double, comme beaucoup de chimistes l'ont prétendu longtemps.

### ANTIMOINE MÉTAL.

Le seul minéral d'antimoine qui soit exploité est son sulfure naturel; à cet effet il est fondu et grillé ensuite dans des fours à réverbère, où il se transforme en verre d'antimoine par l'oxydation de la plus forte partie de ce métal. Cet oxisulfure d'antimoine est alors pulvérisé et mêlé à 20 pour 100 de charbon imbibé d'une forte dissolution de carbonate de soude, et calciné dans des creusets, au fond desquels on trouve un culot de métal. Il est surmonté d'une scorie renfermant du sulfure et de l'oxyde d'antimoine qui s'utilise pour la préparation du kernès minéral.

L'antimoine obtenu par cette opération, connu sous le nom de *régule*, renferme encore du plomb, du fer, de l'arsenic et du soufre.

Pour le purifier, dans les laboratoires, on le mêle intimement au dixième de son poids de nitrate de potasse après l'avoir pulvérisé, et en fondant le mélange dans un creuset de terre, on obtient enfin un culot d'antimoine pur.

L'antimoine métal est d'un blanc légèrement bleuâtre, très-brillant. Sa surface est ordinairement étoilée de feuilles de fougère, ce qui tient à sa tendance à la cristallisation. Par la fusion, on obtient facilement de beaux cristaux d'antimoine qui dérivent du rhomboèdre. Sa densité observée varie de 6,702 à 6,86, évidemment par suite de son état oxique.

L'antimoine ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire. Si on le chauffe, il fond vers 450 degrés et s'oxyde promptement, si on le maintient fondu au contact de l'air. Au rouge blanc il donne des vapeurs sensibles et peut se distiller dans un courant de gaz hydrogène. A l'air, à cette température, il brûle avec une flamme blanche et en répandant des fumées abondantes.

L'antimoine ne décompose pas l'eau en présence de l'acide sulfurique étendu, et n'est point attaqué, mais il se dissout dans le même acide concentré et bouillant avec dégagement d'acide sulfureux. Dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant il est dissous avec dégagement de gaz hydrogène.

#### VANADIUM.

Atome :  $Vd = 427,90$  et 5 volume.

Proportion :  $Vd^2 = 855,80$  et 6 volumes.

Densité primitive 7,54.

Le vanadium est un métal très-rare qui avait été aperçu en 1801 dans un minéral de plomb du Mexique, mais qui n'a été réellement reconnu qu'en 1830, par Sefström, qui l'a trouvé dans un fer suédois d'une ductilité extraordinaire.

Le vanadium forme avec l'oxygène un oxyde basique, un oxyde neutre et un acide.

La densité du vanadium étant inconnue aussi bien que celle de ses combinaisons, ce n'est que par son analogie avec l'antimoine, le tantale et les autres métaux acidifiables que nous présuons qu'il doit occuper 6 volumes spécifiques par proportion, ou 5 par atome réel.

VANADIUM MÉTAL. Vd El.

On prépare facilement le vanadium en chauffant l'acide vanadique avec du potassium dans un creuset de porcelaine ou de platine, la réaction est vive et produit une espèce de détonation. La matière refroidie étant lavée pour en enlever la potasse qui s'est produite, on trouve le vanadium réduit sous la forme d'une poudre noire qui donne l'éclat métallique sous le brunissoir.

Par une autre méthode, trouvée par M. Rose, et qui consiste à décomposer du chlorure de vanadium par l'ammoniaque dans une boule de verre et à volatiliser le sel qui se forme, par la chaleur, on arrive à produire le métal sous un tout autre aspect. Il tapisse l'intérieur de la boule d'une couche d'un blanc argentin, qui du côté du verre ressemble à de l'acier poli.

Le vanadium métal est blanc et ressemble à l'argent ou au molybdène, surtout à ce dernier métal. Il n'est point ductile, et se laisse facilement réduire en poudre. Chauffé, il s'enflamme avant la chaleur rouge et donne un oxyde noir.

Le vanadium se dissout facilement dans l'acide nitrique et dans l'eau régale : la dissolution a une belle couleur bleue. Il n'est point attaqué par les autres acides.

**PLOMB.**

Atome :  $Pb = 647,25$  et 3 volumes.

Proportion :  $Pb^2 = 1294,50$  et 6 volumes.

Densité primitive 14,58.

Le plomb est un métal commun et fort anciennement connu. On le rencontre dans la nature en combinaison avec le soufre, et plus rarement à l'état d'oxyde libre ou combiné.

C'est en prenant la densité du plomb dans les sels neutres de protoxyde que nous sommes arrivés à conclure qu'il possède 6 volumes spécifiques par proportion (p. 148). Cette densité est alors égale à 14,58; tandis que celle du métal libre, et par conséquent à l'état mixte, n'est que de 11,53.

La chaleur spécifique observée du plomb est égale à 0,03140, ce qui lui donne pour chaleur spécifique atomique 40,647, et ce nombre confirme la proportion admise.

PLOMB MÉTAL. Pb El.

On obtient le plomb en grand par l'exploitation du sulfure de plomb ou *galène*, et principalement de celui qui contient de l'argent ; quelquefois aussi du carbonate de plomb qui se rencontre souvent dans le voisinage des mines de galène.

Le traitement du carbonate de plomb est très-simple, il suffit de le chauffer avec du charbon dans des fourneaux appelés à manche, et le métal réduit se sépare bientôt des scories à l'état de fusion.

La galène, après avoir été purifiée par le triage à la main et les lavages, est introduite dans un fourneau à réverbère à voûte basse où on la chauffe au rouge ; à cette température le soufre brûle et une portion du plomb s'oxyde ; mais l'oxygène ne suffisant pas pour oxyder la totalité du métal, celui-ci descend peu à peu au fond de la masse. Lorsque le soufre est à peu près brûlé et que par un coup de feu on a donné au plomb la fusion parfaite, on jette de la chaux vive sur les scories afin de les solidifier, et on les enlève de la surface du métal qui peut alors être coulé.

Les scories qui contiennent beaucoup de sulfate de plomb sont fondues de nouveau avec addition de chaux qui, s'emparant de l'acide sulfurique, met le plomb en liberté. L'oxyde, qu'elles contiennent également, cédant son oxygène au soufre d'une portion de sulfure non décomposé, il en résulte une double production de plomb, tandis que le soufre et l'oxygène se dégagent à l'état d'acide sulfureux.

Le plomb des galènes argentifères dont on veut extraire l'argent est soumis à un traitement particulier qu'on appelle coupellation, dont le principe est d'oxyder la totalité du plomb par son exposition à l'air à une haute température. L'oxyde de plomb qui se produit est lui-même fondu, et s'écoule de la surface du métal par une rigole qui lui est ménagée autour du fourneau ; cet oxyde fondu est appelé litharge, il peut être employé pour les arts ou transformé en plomb par la fusion des litharges mélangées de charbon dans un fourneau à manche, muni d'un creuset extérieur.

Dans les laboratoires on se procure du plomb pur en calcinant dans un creuset brasqué de l'oxyde de plomb obtenu par la calcination du nitrate de plomb cristallisé.

Le plomb est un métal gris bleuâtre dont la coupure fraîche a beaucoup d'éclat. Il est mou, très-ductile, de peu de tenacité, et laisse des traces sur le papier où on le promène. Sa densité est égale à 11,445. Il occupe donc 7 1/2 volumes par proportion, à l'état mixte, au lieu de 6 volumes qu'il possède dans ses combinaisons neutres.

La chaleur de fusion du plomb est de 325 degrés; à cette température il s'oxyde promptement. A froid il se recouvre en peu de temps d'une légère couche d'oxyde, mais cet oxyde adhérent à sa surface préserve la masse du métal.

Le plomb ne se dissout pas à froid dans l'acide sulfurique, ni dans l'acide chlorhydrique. Son dissolvant par excellence est l'acide azotique.

#### BISMUTH.

Atome : Bi = 665 et 5 volumes.

Proportion : Bi<sup>2</sup> = 1350 et 6 volumes.

Densité primitive 11,77.

Le bismuth se trouve dans la nature à l'état natif et formant des filets dans certaines roches quartzeuses. On le rencontre aussi combiné à l'oxygène, au soufre et au tellure.

Le sulfure de bismuth étant isomorphe avec le sulfure d'antimoine, nous en avons conclu que le bismuth possédait les mêmes volumes que ce métal, c'est-à-dire 4 volumes par atome dans ses composés oxiques ainsi qu'à l'état de liberté, et 5 volumes dans les sels neutres (p. 149).

La chaleur spécifique du bismuth est égale à 0,05084, et ce nombre multiplié par 1350, donne 41,0172 pour la chaleur atomique de la proportion. Cette proportion est donc bien 1350, et non 886,6 comme plusieurs chimistes l'ont prétendu.

#### BISMUTH MÉTAL. Bi El.

Le bismuth étant recueilli à l'état natif n'a besoin que d'être mis en fusion pour être séparé de sa gangue; pour cela on le chauffe dans des tuyaux de fonte inclinés, ayant une ouverture au bas pour la sortie du métal fondu. C'est ainsi qu'on obtient en Saxe le bismuth livré au commerce.

Dans les laboratoires on purifie le bismuth en le pulvérisant avec un dixième de son poids de nitre, et le fondant dans un creuset de terre. En élevant la température lentement jusqu'à la décomposition du nitrate, les métaux mêlés, plus oxydables que le bismuth, s'oxydent, tandis que la plus forte partie du métal purifié forme un culot au fond du creuset.

Pour avoir le bismuth chimiquement pur, il faut combiner le métal à l'acide nitrique, étendre la solution limpide pour précipiter le sous-nitrate de bismuth, le dessécher et le calciner avec du flux noir.

Le bismuth est un métal blanc avec un reflet rougeâtre. Il cristallise très-bien et se présente ordinairement avec une texture feuilletée. Pour avoir ses cristaux bien prononcés, on fait fondre le métal purifié au nitre dans un tet ou capsule en terre, et avant que toute la masse soit solidifiée on décante la partie liquide intérieure par une ouverture faite à l'aide d'un charbon, et la croûte supérieure étant enlevée avec adresse, on trouve tout le vase garni de forts beaux cristaux cubiques, semblables aux trémies pyramidales du sel marin. Une très-légère pellicule d'oxyde, qui se forme sur le métal encore chaud quand il reçoit le contact de l'air, donne à ces cristaux des couleurs irisées très-vives.

Le point où le bismuth mis en fusion se solidifie est 264 degrés. En se solidifiant il augmente notablement de volume, de sorte que le métal fondu est plus dense que le métal solide; ce qui tient sans doute à sa combinaison avec une plus forte partie d'électrile. Par suite de cet état oxique par l'électrile, le bismuth libre et solide a pour densité 9,90, ou un tiers de densité de moins que le métal combiné dans les sels neutres.

Cette densité du bismuth libre et le volume qu'il occupe dans son sulfure, nous avait fait croire que ce métal, ainsi que le plomb, possédait 4 volumes par atome; il a fallu de nouvelles recherches pour reconnaître qu'il en était de ce métal comme de l'antimoine, qui garde dans ses composés oxiques 4 volumes par atome.

Le bismuth n'est point attaqué par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique, si ce n'est lorsqu'il est bouillant et qu'il agit sur le métal pulvérisé. L'acide azotique, au contraire, l'attaque avec violence et donne naissance à un azotate.

### TANTALE OU COLOMBIUM.

Atome : Ta = 675,57 et 3 volumes.

Proportion : Ta<sup>2</sup> = 1351,15 et 6 volumes.

Densité primitive : 12,819.

Le tantale a été découvert en 1802 par Ekeberg, dans un minéral nouveau qu'il appela tantalite. Il fut retrouvé ensuite dans plusieurs autres minéraux très-rares. Le nom de ce métal est venu de ce que son oxyde peut être plongé dans les acides sans en rien absorber, comme Tantale était plongé dans l'eau sans pouvoir se désaltérer. En général les oxydes, jouant le rôle d'acide, jouissent de cette propriété, par la raison que deux acides n'ont entre eux aucune affinité; et l'oxyde de tantale est bien dans ce cas, car dans la tantalite on le trouve combiné comme acide aux oxydes basiques de fer et de manganèse.

Ce minéral, dont la densité a été constatée par les minéralogistes, nous a servi à reconnaître le volume atomique du tantale dans les sels neutres (p. 149).

#### TANTALE MÉTAL Ta El.

Les oxydes de tantale ne peuvent être réduits complètement par le charbon à haute température, bien qu'on obtienne ainsi un composé combustible. Il faut employer, pour une réduction plus parfaite, le fluorure de tantale bien sec, sur lequel on fait agir le potassium, comme nous l'avons indiqué pour le zirconium et le silicium. Au rouge naissant, il se produit un dégagement de lumière, et la réduction est opérée. Toutefois, le métal qu'on obtient pour résidu, après le lavage, est sous forme de poudre noire et non de métal agrégé. On le croit même mélangé d'oxyde.

Cette poudre prend l'éclat métallique gris de fer sous le brunissoir. Elle n'est point altérée à la température ordinaire, mais au rouge brun elle s'enflamme en donnant pour résidu de l'acide tantalique. Les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, et même l'eau régale, ne l'attaquent pas sensiblement. L'acide fluorhydrique, au contraire, dissout le tantale avec dégagement de gaz hydrogène, et le mélange s'échauffe beaucoup.



NIOBIUM, PÉLOPIUM, ILMENIUM.

Ces trois métaux ont été trouvés dans la tantalite et l'yttrantalite avec le tantale; mais ce qu'on en sait ne suffit pas encore pour en établir l'histoire d'une manière certaine.

M. Henri Rose, qui a trouvé les deux premiers de ces métaux, attribue au niobium pour poids atomique 1251,352, et l'atome de l'ilmenium est indiqué par M. Hermann de 786,59.

MERCURE (HYDRARGIRUM).

Atome :  $\text{Hg} = 625$  et 3 volumes.

Proportion :  $\text{Hg}^2 = 1250$  et 6 volumes.

Densité primitive : 13,88.

Le mercure est connu de toute antiquité. C'est le seul métal qui possède l'état liquide à la température ordinaire. On ne le rencontre que dans un petit nombre de localités, tantôt à l'état natif et disséminé dans des grès et des schistes argileux, mais le plus souvent combiné au soufre ou à l'état de cinabre.

Les mines de mercure les plus importantes sont celles d'Almaden en Espagne, de Moschel sur les bords du Rhin, d'Idria en Illyrie, et d'Hordowitz en Bohême.

Le mercure, en se combinant à l'oxygène, donne deux oxydes basiques qui ont pour formules, le premier,  $\text{Hg}^1\text{O}$ , le deuxième,  $\text{Hg}^2\text{O}$ . Il est évident que le premier n'est qu'un sous-oxyde, mais il a reçu le nom de protoxyde, et le second celui de deutoxyde.

En étudiant le mercure dans ses combinaisons (p. 150), nous avons constaté que la proportion de deux atomes occupe constamment 6 volumes. Ce qui donne 3 volumes pour l'atome simple, et de ce volume résulte la densité calculée 13,88.

La chaleur spécifique du mercure est égale à 0,03332, et sa chaleur atomique de 41,65; nombre qui démontre que la proportion du poids de 1250 est bien de deux atomes.

MERCURE MÉTAL.  $\text{Hg}$  El.

Le minéral dont on extrait principalement le mercure du commerce est, comme nous l'avons dit, le cinabre naturel. A Almaden, on le

rencontre souvent en couches qui ont plus de 15 mètres d'épaisseur.

Pour obtenir le mercure, on soumet ce minerai à un grillage dans un appareil qui est en communication avec des chambres de condensation; et tandis que le soufre du sulfure est transformé en acide sulfureux gazeux, le mercure mis en liberté se volatilise et se rend dans les chambres où il se condense. Une rigole qui communique avec les diverses parties de l'appareil amène le métal dans un réservoir à mesure qu'il se produit.

Dans les laboratoires, on purifie le mercure en le mélangeant dans une chaudière en fonte avec une petite quantité d'acide nitrique étendu d'un double volume d'eau, et chauffant à 50 ou 60 degrés; cet acide s'empare de l'oxyde qui a pu se former pendant la distillation, se combine en partie au mercure, et réagit sur les métaux étrangers qui finissent par se dissoudre dans la liqueur acide. Après vingt-quatre heures on chauffe pour évaporer l'eau, on laisse refroidir, et le nitrate cristallisé qui surnage étant enlevé, le métal est lavé à grande eau, essuyé avec du papier joseph, puis séché sous une cloche, par le voisinage de la chaux vive.

Le mercure, soumis à une température inférieure à  $-40^{\circ}$ , se solidifie, et présente alors l'aspect d'un métal blanc, solide et brillant, assez malléable. Le mercure liquide a pour densité 13,596; solidifié, sa densité s'élève à 14,40. On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres.

Le mercure bout et distille à la température de  $350^{\circ}$  du thermomètre à air; la densité de sa vapeur comparée à celle de l'air est 6,976. Il n'est point altéré par l'air à la température ordinaire. Chauffé, il s'oxyde assez vite à son point d'ébullition et se transforme en protoxyde rouge cristallisé. Cependant lorsque cet oxyde, séparé du mercure liquide, est chauffé à une température un peu supérieure à celle à laquelle il s'est formé, il ne tarde pas à se décomposer en mercure et en oxygène qui se dégage. Ce phénomène est souvent opposé à ceux qui prétendent établir une théorie chimique générale. Nous en avons fait l'objet d'un examen particulier pour démontrer qu'il était parfaitement explicable par notre théorie (p. 54).

Le mercure peut dissoudre un grand nombre de métaux, tels que l'étain, l'or, l'argent, etc., et cette union, qui pour les autres métaux entre eux est appelé alliage, se nomme avec le mercure, amalgame.

Les amalgames ont une grande tendance à la cristallisation. L'amalgame d'étain sert à l'étamage des glaces.

Le mercure n'est point attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, même à chaud. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud seulement et le transforme en sulfate de mercure ; pendant la réaction, il y a formation d'acide sulfureux qui se dégage. L'acide azotique l'attaque à froid et forme un azotate de protoxyde, tandis qu'à chaud et avec un excès d'acide, c'est un azotate de deutoxyde qui se produit.

Le mercure a des usages nombreux ; dans les arts, il sert à remplir les baromètres et les thermomètres, à extraire l'or et l'argent de leurs minerais, à dorer au mercure, à préparer la poudre fulminante pour les capsules des armes à feu, enfin, il est indispensable en médecine pour le traitement d'un grand nombre de maladies.

---

## CORPS COMPOSÉS.

Dans le résumé de la théorie électro-chimique de la nouvelle école, que nous avons donné page 185, nous avons établi que cette théorie chimique générale se divisait naturellement en deux parties, dont la première devait être nommée *théorie des corps simples*, et c'est à cette partie de la théorie chimique que se rapporte ce que nous venons d'exposer sur les corps simples. Nous avons en effet démontré que les corps pondérables et impondérables réellement simples jouissent d'affinités propres oxiques ou basiques, et ne peuvent plus être confondus avec les corps comburants et combustibles. Nous avons aussi exposé et éclairé la théorie atomique et la loi de détermination des atomes en équivalents réels, en poids et en volumes primitifs. Et enfin dans l'histoire particulière de chaque corps simple, nous avons donné son affinité propre, sa capacité dans ses unions aux corps de genre différent, son poids et son volume atomique, et fait connaître le corps comburant ou combustible auquel il donne naissance dans l'union naturelle et instantanée qu'il forme avec l'éthérile ou l'électrile, lorsqu'il est mis en liberté.

En abordant maintenant l'histoire des corps composés, nous serons guidés par la *théorie des unions chimiques* formant la seconde partie et le complément de la théorie chimique. (Voir le résumé de cette théorie à la page 185 et suivantes.)

Nous diviserons les corps composés inorganiques en six classes :

La première comprendra les corps composés impondérables formés par l'union chimique de l'éthérile à l'électrile.

La deuxième, les corps comburants formés par l'union des corps simples oxiques à l'éthérile.

La troisième, les corps combustibles formés par l'union des corps simples basiques à l'électrile.

La quatrième, les oxydes et les bases analogues, résultant de l'union des corps comburants aux corps combustibles, avec prédominance du corps combustible.

La cinquième, les acides et les composés analogues, résultant de

l'union des corps combustibles aux corps comburants, avec prédominance du corps comburant.

La sixième, les composés neutres obtenus par l'union directe des corps comburants aux corps combustibles.

La septième, les sels, qui résultent de l'union des oxydes aux acides, et les composés salins analogues.

Les composés du règne organique seront étudiés à part dans la partie de cet ouvrage qui leur sera consacrée.

#### 1<sup>re</sup> CLASSE.

##### COMPOSÉS IMPONDÉRABLES.

Les corps composés impondérables connus sont au nombre de deux seulement, le calorique et la lumière. Le fluide éther formera le troisième, lorsque nous l'aurons fait admettre.

Ces fluides sont formés par l'union chimique de l'éthérile à l'électrile dans diverses conditions que nous examinerons; notamment dans l'acte de la combustion, dans la réunion subite des électricités accumulées, dans la rencontre des deux courants de la pile, ainsi que dans les chocs et les frottements de certains corps. Le calorique et la lumière peuvent aussi être produits par la condensation des vapeurs et la solidification des liquides; mais c'est alors un simple dégagement du calorique combiné, que nous distinguerons de sa production par la combinaison de ses éléments.

##### CALORIQUE.

Formule Et El.

Symbole C<sup>r</sup>.

Le calorique est un corps contesté, comme la lumière, par la plupart des physiciens de notre temps. Selon eux, ce ne peut être qu'un effet passager du mouvement vibratoire de l'éther, cet être imaginaire pouvant également simuler la lumière et les deux électricités dans d'autres conditions; mais l'expérience et le simple bon sens feront bientôt justice de ces théories excentriques. De ce que les deux électricités, le calorique et la lumière, se manifestent ensemble, faut-il

donc en conclure qu'ils sont une même chose sous trois apparences ? La raison nous dit que le mouvement ne change rien à la nature des corps, et que s'il existait un principe éther, il aurait ses propriétés dont une agitation quelconque ne le dépouillerait pas. Lorsque nous donnons un mouvement à un corps réel comme l'eau, l'air, etc., avons-nous jamais vu naître un corps nouveau ? Pourquoi donc ose-t-on dire qu'il doit y avoir un corps doué de ces propriétés extraordinaires qui sont contre l'ordre naturel des choses ? Le calorique peut d'ailleurs s'obtenir à l'état de repos et de concentration, se combiner ou passer à l'état latent, manifester son volume, et ces caractères sont ceux d'une substance réelle. La vibration du son, à laquelle on compare la vibration de l'éther, peut-elle être arrêtée et conservée, peut-elle être combinée des jours et des siècles, puis rendue à la liberté à volonté comme la chaleur ? Non sans doute, et cette analogie n'est pas soutenable.

En établissant précédemment les propriétés chimiques de l'éthérile et de l'électrile, et démontrant leur union dans l'acte de la combustion, ainsi que dans la réunion des deux courants de la pile, nous avons suffisamment prouvé que ces deux corps impondérables sont les véritables éléments du calorique et de la lumière, comme H. Davy l'avait proclamé au commencement de ce siècle. En établissant les divers modes de production du calorique, nous ajouterons toutefois à cette démonstration.

Le nom de calorique donné au corps qui produit la sensation de chaleur par son accumulation a été trouvé par Lavoisier et date de la nomenclature actuelle ; auparavant on l'appelait fluide igné, phlogistique, ou simplement chaleur. Ceux qui nient son existence comme corps réel désignent encore la cause et l'effet sous le nom de chaleur.

Le calorique libre se distingue en calorique déposé ou arrêté sur les corps, et en calorique rayonnant. Ce dernier rayonne du foyer de sa production à travers l'air et certains corps diaphanes, et se réfléchit sur les corps polis, comme la lumière, en donnant l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence. Nous reviendrons sur cet état du calorique en traitant de la lumière.

Le calorique déposé sur les corps se propage dans leurs masses jusqu'à ce qu'il y ait équilibre de température entre eux. Mais la propagation n'a pas lieu pour tous les corps dans le même temps ; les mé-

taux, qui se pénètrent facilement, sont appelés les bons conducteurs du calorique, tandis que les corps qui ne se prêtent à la propagation que d'une manière très-imparfaite sont désignés comme mauvais conducteurs ; les poils, les plumes, les gaz, le bois sec et le charbon sont de cette dernière classe.

Tous les corps se dilatent uniformément et dans tous les sens sous l'influence du calorique, et les volumes qu'ils acquièrent sont constants pour chacun d'eux à la même température. Il faut donc admettre que ce corps impondérable possède un volume, et qu'en pénétrant entre les interstices des atomes il occupe un espace proportionnel à sa quantité.

La dilatation des corps par le calorique et leur contraction par son absence nous fournissent un moyen d'apprécier l'échauffement relatif produit par le calorique absorbé. C'est sur ce principe qu'est fondée la construction du thermomètre et du pyromètre, qui servent à mesurer les quantités de calorique libre dont les corps sont pénétrés.

#### CALORIQUE SPÉCIFIQUE.

La quantité relative de calorique libre que les poids ou les volumes égaux des différents corps renferment à la même température est appelée *calorique spécifique*. En effet les corps comparés en poids possèdent presque tous des capacités différentes pour le calorique, et lorsque, par leur séjour dans un même lieu, ils ont atteint le même degré de chaleur, ils n'ont pas absorbé des quantités égales de calorique.

On prend ordinairement pour l'unité de comparaison de la chaleur spécifique des corps, celle de l'eau qu'on représente par 1,000, et de ce fait il résulte que les chaleurs spécifiques des corps simples solides sont toutes de beaucoup inférieures à l'unité (voir le tableau, p. 75).

Les appareils employés à déterminer les quantités relatives de calorique que prennent les différents corps pour s'élever d'un même nombre de degrés se nomment calorimètres ; on en trouve la description dans tous les traités de physique. Dans le calorimètre à glace, le corps chauffé, pour être soumis à l'expérience, est refroidi complètement par de la glace à 0 degré, et la quantité de glace fondue donne la mesure du calorique soustrait. Dans le calorimètre à eau, on détermine le degré de chaleur qu'un même poids des différents corps, à la même température, communique à une quantité déterminée de ce liquide.

Nous avons expliqué précédemment (p. 168) que les corps simples et les sels neutres devaient être comparés en volumes plutôt qu'en poids, et qu'alors, dans chacune des trois séries des corps simples, formées par l'égalité des volumes atomiques, la chaleur spécifique devenait unique. Il est d'ailleurs bien établi maintenant que c'est l'atome qui détermine la quantité de la chaleur spécifique, chaque atome prenant dans les mêmes conditions la même quantité de calorique; c'est pourquoi l'étude du calorique spécifique atomique est employée avec succès à la détermination des atomes (voir l'Introduction, pages 73 et suivantes).

Les propriétés physiques du calorique, que nous venons d'énumérer, sont développées dans les traités de physique, et nous en recommandons l'étude, en faisant une réserve pour ce qui concerne le calorique latent et la formation des gaz. Nous allons d'ailleurs traiter ces dernières questions, dans leurs rapports avec les propriétés chimiques du calorique.

#### COMBINAISONS DU CALORIQUE.

Le calorique est bien certainement un corps neutre, comme l'exprime sa formule  $\text{Et Et}$ , car il peut exalter les propriétés des corps qu'il pénètre ou avec lesquels il se combine, mais il ne change pas la nature de leurs affinités. Sa neutralité est donc comparable à celle de l'eau, qui dissout également les acides, les alcalis et les corps neutres, sans en altérer les propriétés. Nous avons cité un exemple de la décomposition de l'eau par le calorique (p. 53), dans lequel ces deux corps se transforment en gaz hydrogène et en gaz oxygène; mais dans ce cas le calorique est décomposé ainsi que l'eau, et les deux gaz sont le produit d'un échange d'éléments entre les deux composés, comme on le voit dans l'équation suivante :  $\text{Et Et} + \text{H O} = \text{H Et} + \text{O Et}$ .

Ces deux gaz, qui ne contiennent pas de calorique latent, ne peuvent être réduits à basse température, même en y joignant la compression, et, avec le gaz azote, ils diffèrent en cela des gaz réductibles qui sont des combinaisons de corps composés et de calorique. On les nomme gaz permanents, et c'est à tort que les physiciens les considéraient comme des corps qui doivent leur état gazeux au calorique.



Le calorique, malgré son état de neutralité, peut former des combinaisons qui se manifestent souvent par la transformation des corps solides en liquides, et des corps liquides en vapeurs, ou gaz réductibles.

Les liquides et les vapeurs ne se forment pas, pour les mêmes corps, à toutes les températures, mais à des températures fixes en deçà desquelles le calorique ajouté reste simplement interposé, puisque sa présence est rendue sensible par une élévation de température proportionnelle à sa quantité; mais arrivé au point de fusion du corps solide, ou au point de gazéification du corps liquide, tout change : le calorique s'ajoute sans qu'il y ait augmentation de la température du corps, il disparaît à mesure que les liquides ou les gaz se forment; cependant le liquide accuse la même température que le corps solide qui lui donne naissance, et le gaz formé par un liquide en ébullition à 100 degrés est aussi à 100 degrés. Dans ce cas, il est évident que le calorique est devenu latent, c'est le mot qu'on emploie; mais ce mot n'est pas assez significatif, car le calorique n'est pas simplement caché, il est combiné; il y a proportion définie et changement d'état des deux corps, comme dans toute combinaison chimique; s'il n'y a pas changement dans les propriétés chimiques des corps liquéfiés ou gazéifiés, cela tient à la neutralité du calorique. Ainsi, l'eau se combine à la chaux, à la baryte et à quantité de sels, en passant à l'état solide, et ne modifie pas les propriétés chimiques de ces composés.

La combinaison du calorique est facilement démontrée en ramenant les liquides et les vapeurs à une température inférieure au point fixe de leur formation par le contact de corps froids bons conducteurs; car les corps liquides qui reprennent l'état solide abandonnent une quantité de calorique égale à celle qu'ils ont fait disparaître au moment de leur formation, et les vapeurs mélangées à des liquides en élèvent la température beaucoup plus qu'un même poids de liquide au même degré ne pourrait le faire; la vapeur d'un gramme d'eau à 100° porte 5,37 grammes d'eau de 0 à 100 degrés, ou, ce qui revient au même, élève de 1 degré la température de 537 grammes d'eau.

La théorie des transformations des solides en liquides et des liquides en vapeurs, que nous avons exposée (p. 78), mérite d'être rappelée, car elle peut éclairer cette partie de la science encore fort obscure. Les masses des corps solides sont formées par la réunion d'atomes simples ou composés, ayant des formes régulières cristallines, et ces

atomes étant accolés les uns aux autres par leurs faces, peuvent recevoir dans leurs interstices une certaine somme de calorique qui a pour effet d'augmenter le volume de la masse, tout en restant appréciable au thermomètre ; mais arrivé à une certaine température, qui varie pour chaque corps, le calorique qui s'ajoute cesse d'être appréciable au thermomètre, et la masse solide se liquéfie. Si nous prenons l'eau solide à l'état de glace pour exemple, le calorique ajouté cessera d'augmenter sa température en arrivant à 0 degré, et ce n'est qu'après la liquéfaction de la masse entière que le thermomètre reprendra sa marche ascendante dans la proportion du calorique ajouté. Un kilogramme de glace à 0°, pour se liquéfier, aura rendu latente une quantité de calorique suffisante pour porter un kilogramme d'eau liquide de 0° à + 79,25°.

L'état solide cessant au moment où le calorique disparaît, nous en avons conclu que les atomes solides et cristallins de la glace, d'abord écartés les uns des autres, comme le prouve la dilatation jusqu'à 0°, sont alors pénétrés par le calorique, sans être détruits, et se combinent avec lui en proportion définie, en passant de la forme cristalline anguleuse à la forme globuleuse. Cette forme globuleuse ou sphérique de l'atome explique l'état liquide, comme la forme cristalline explique l'état solide : les atomes rendus sphériques par le calorique roulent les uns sur les autres au moindre effort, et leur masse forme un liquide ; les atomes cristallins et anguleux sont au contraire unis face à face, enchevêtrés les uns dans les autres, et ne peuvent produire qu'une masse rigide ou solide, composée de cristaux plus ou moins visibles.

Les corps qui passent de l'état solide à l'état liquide augmentent de volume, et l'eau solide ne fait exception, ainsi que nous l'avons démontré, qu'à l'état de liberté : l'eau solide par combinaison possède 1,25 de densité, l'eau liquide est prise pour l'unité, mais ce n'est pas à 0°, c'est à + 4° que l'eau liquide atteint ce maximum de densité. L'augmentation de volume de l'eau liquide sur l'eau solide par combinaison est donc d'un quart<sup>1</sup>, et cette quantité suffit pour que les atomes changent de forme et se dégagent les uns des autres.

<sup>1</sup> Si nous représentons l'atome d'eau en volumes primitifs, nous trouvons qu'il possède 6 volumes, puisqu'il est formé de 100 d'oxygène = 2 volumes et

La transformation des liquides en vapeurs résulte, selon nous, d'une seconde pénétration de l'atome par le calorique avec combinaison; mais la quantité de calorique combiné est plus forte, et l'atome, sans cesser d'être entier, prend un volume relatif beaucoup plus considérable. Ainsi, si nous prenons le volume de l'atome d'eau solide par combinaison pour 6 volumes spécifiques, l'atome d'eau liquide aura  $7\frac{1}{2}$  volumes, et l'atome d'eau a passé à l'état de vapeur sous la pression de l'atmosphère 12,735 volumes; car la vapeur d'eau occupe 1698 fois le volume de l'eau à 0° qui lui a donné naissance.

Nous avons vu que le calorique absorbé par la glace pour passer à l'état d'eau liquide était représenté par le nombre 79,25, qu'on appelle son calorique de fluidité, et que le calorique qui devient latent en transformant l'eau en vapeur à 100° est égal à 537 calories; ce dernier nombre, qui varie pour chaque vapeur, est aussi appelé par les physiciens calorique d'élasticité. Pour donner une idée plus complète de la diversité des combinaisons du calorique dans ces deux conditions, nous rapporterons quelques autres nombres obtenus par les physiciens.

CALORIQUE DE FLUIDITÉ, D'APRÈS M. PERSON.

Substances.	Point de fusion.	Chaleur latente de l'unité de poids.
Étain.	235,0	14,30
Bismuth.	270,0	12,40
Plomb.	332,0	5,15
Zinc.	423,0	27,46
Phosphore.	44,2	4,71
Soufre.	115,0	9,17
Azotate de soude.	310,5	62,98
Azotate de potasse.	339,0	46,18
Phosphate de soude.	36,4	54,65
Cire jaune.	62,0	43,51

de 12.50 d'hydrogène = 4 volumes. L'atome d'eau liquide possède alors  $7\frac{1}{2}$  volumes. En effet, 112.50 le poids de l'atome d'eau divisé par 10, et par le nombre  $7\frac{1}{2}$  augmenté de moitié, ou 11.25 donne bien la densité = 1.

CALORIQUE DE VAPORISATION, D'APRÈS MM. FAVRE ET SILBERMANN.

Noms des substances.	Température d'ébullition.	Chaleurs spécifiques.	Chaleurs latentes.
Eau.	100°	1,	536
Carbure d'hydrogène.	200	0,49	60
Esprit de bois.	66,5	0,67	264
Alcool absolu.	78	0,64	208
Éther sulfurique.	38	0,50	91
Acide acétique.	120	0,51	102
Éther acétique.	74	0,48	106
Essence de térébenthine,	156	0,47	69
Essence de citron.	165	0,50	70

Quelle que soit la substance soumise à l'expérience, c'est toujours avec l'eau qu'elle est comparée, et les nombres portés dans la colonne des chaleurs latentes expriment la quantité de kilogrammes d'eau qu'un kilogramme de la substance vaporisée est capable d'élever de 1° en se condensant, sans changer de température. Ainsi un kilogramme d'alcool absolu vaporisé à 78°, en se liquéfiant dans 208 kilogrammes d'eau, en augmentera la température de 1°; 1 kilogramme d'eau, vaporisée à 100°, élèvera par sa condensation 536 kilogrammes d'eau de 1°, et ainsi des autres substances.

La quantité de calorique, qui élève d'un degré l'eau qui sert de comparaison, est souvent appelée unité de chaleur ou calorie; on dit alors que la vapeur d'éther sulfurique donne 91 *unités de chaleur*, ou 91 *calories*, etc.

Les vapeurs formées par l'ébullition des liquides sous des pressions différentes de celle de l'atmosphère, diffèrent en chaleurs latentes proportionnellement au degré auquel elles sont engendrées: l'eau réduite en vapeur à 0° dans le vide de la machine pneumatique possède, d'après M. Regnault, 607 unités de chaleur; à 50°, 572; à 100°, sous la pression atmosphérique, 537; à 150°, 501; à 200°, 464; enfin à 230°, 442.

Cette diminution de la chaleur latente se trouvant de 71 unités environ pour chaque 100 degrés d'élévation de température en partant de 0°, il suffit de diviser 607 par 71 pour avoir la température et la pression correspondante à laquelle l'eau devrait passer à l'état de

vapeur sans prendre de calorique latent, c'est-à-dire par l'effet seul de sa dilatation. D'après ce calcul, cette température serait de 854°. La pression est évidemment la cause qui s'oppose à la combinaison égale du calorique à toutes les températures.

Les moyens employés pour reconnaître et mesurer le calorique abandonné par les vapeurs qui reprennent l'état liquide, et par les liquides qui reviennent à l'état solide, sont décrits dans les traités de physique au chapitre de la calorimétrie. Les méthodes employées sont d'ailleurs analogues à celles qui servent à déterminer les chaleurs spécifiques.

Il résulte évidemment de ce qui précède que le calorique se combine aux corps solides en deux proportions définies : dans sa première combinaison, il leur donne seulement la liquidité, en dilatant et amenant les atomes anguleux et rigides à la forme sphérique, qui leur permet de se dégager et de rouler les uns sur les autres; dans la deuxième, la forme sphérique de l'atome persiste, mais avec une augmentation de volume considérable qui constitue l'état de vapeur.

#### PRODUCTION DU CALORIQUE PAR LA RÉUNION DES DEUX ÉLECTRICITÉS.

Tous les physiciens ont signalé la chaleur et la lumière qui accompagnent la rencontre des deux électricités, mais aucun n'a démontré ce phénomène d'une manière plus complète que Davy, au commencement de ce siècle. Voulant prouver que la chaleur et la lumière sont produites par la réunion des deux électricités, il institua une démonstration publique à l'Institution royale de Londres, avec une pile composée de 2,000 couples zinc et cuivre, présentant une surface de 824,000 centimètres carrés; la réunion des deux électricités avait lieu, dans l'air ou dans le vide, sur deux pointes de charbon d'abord très-rapprochées et qui purent être ensuite écartées progressivement de 11 centimètres dans l'air, et jusqu'à 16 à 18 centimètres dans le vide, sans faire cesser le phénomène qui se manifestait comme un arc de feu, s'appuyant sur les deux pointes de charbon. Les substances introduites dans cet arc devenaient aussitôt incandescentes, le platine en fils s'y fondait avec une scintillation brillante; le saphir, la magnésie, la chaux, la plombagine et le diamant entraient en fusion ou se volatilisaient. Quant à la lumière qui fut ainsi produite, on la com-

para à celle du soleil. Ces expériences étaient concluantes, et l'opinion du savant physicien sur l'origine de la chaleur et de la lumière fut alors admise comme une vérité démontrée.

Il restait toutefois à expliquer comment les électricités pouvaient devenir chaleur et lumière; la théorie électro-chimique alors inventée était erronée, et au lieu d'étendre jusqu'aux corps impondérables les affinités des deux genres et la faculté de s'unir chimiquement, niait même les affinités propres des corps simples pondérables. Chacun alors interprétant la théorie de Davy à sa manière, on arriva bientôt à des divergences notables sur le principe qu'il avait proclamé. Actuellement les opinions sont encore partagées; ainsi M. Becquerel, dans son *Traité de physique* (t. I, p. 54), dit que rien ne prouve jusqu'ici que cette théorie ne soit l'expression de la vérité. M. de la Rive, au contraire, pense que la chaleur dégagée par la transmission de l'électricité dynamique n'est pas due à la réunion des deux électricités, mais qu'elle doit plutôt être attribuée à un mouvement moléculaire dont cette réunion détermine la production, ou simplement l'augmentation. Admettant la théorie de Berzélius sur la polarité des atomes, et, de plus, que les atomes simples ou composés, libres ou engagés dans les corps solides, sont dans un état perpétuel de rotation sur leurs axes, il croit que les courants électriques qui développent de la chaleur sont ceux qui augmentent la vitesse de rotation.

La polarité et la rotation perpétuelle des atomes sont évidemment des hypothèses qui ne reposent sur rien, et l'on peut s'étonner de la préférence de M. de la Rive pour ces idées abstraites sur la théorie admise qui résulte de l'explication naturelle des faits. N'est-il pas bien évident que les deux électricités qui se rencontrent dans le vide, entre les deux pointes de charbon écartées de 16 centimètres, n'empruntent pas à leurs conducteurs les quantités si considérables de chaleur et de lumière qu'elles émettent, et qu'alors la matière pondérable avoisinant le foyer reste passive, tandis que les deux éléments impondérables, qui sont mis en liberté dans les auges de la pile et sont transmis par les conducteurs, donnent par leur union une somme de calorique proportionnelle à l'action chimique qui leur a donné naissance?

Nous pouvons encore démontrer par l'expérience que ce calorique, dont on a amené la manifestation sur un seul point en produisant

l'action chimique dans l'auge de la pile munie de ses conducteurs, se formerait également par l'action chimique simple des mêmes agents, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires de combustion et de combinaison ; le calorique, dans ce dernier cas, serait produit dans la masse même en réaction, et sa quantité serait la même en somme.

En étudiant la théorie de la combustion et la théorie de la pile, dans le premier mémoire de l'introduction, nous avons en effet démontré que pendant la combustion produite par la combinaison d'un corps combustible avec un corps comburant, le calorique produit est formé par l'union directe de l'éthérile du corps comburant à l'électrile du corps combustible, ces deux éléments étant mis en liberté par la combinaison des deux éléments pondérables oxique et basique ; tandis que dans la pile la combinaison des mêmes corps comburants et combustibles donne lieu à l'union directe des éléments pondérables et à l'enlèvement des deux éléments impondérables qui se trouvent séparés et portés en sens contraire, puis l'un vers l'autre, par les conducteurs formant le circuit, en opérant au point de rencontre, des combinaisons avec les éléments des corps qu'ils décomposent, comme dans la décomposition de l'eau ; ou, par l'union directe des deux courants, formant du calorique et de la lumière.

On doit donc admettre que c'est à la réunion et à la combinaison des deux électricités que sont dues la chaleur et la lumière qui naissent entre les deux conducteurs d'une pile énergique, et forment l'arc voltaïque. Avec les piles plus faibles, l'arc voltaïque diminue d'intensité et devient même un simple courant d'étincelles.

En opérant avec un circuit fermé, la réunion des deux électricités de la pile donne d'autres phénomènes ; ce n'est plus dans un endroit déterminé par la rupture des conducteurs que la combinaison s'opère, mais sur divers points, selon les conditions de l'expérience.

Les physiciens ont fait de longues et curieuses études sur les actions calorifiques opérées par la réunion des deux électricités sur les divers conducteurs, et principalement sur les métaux étirés en fils de différentes grosseurs, ou réduits en feuilles minces. Pour opérer commodément, les fils que l'on veut soumettre à cette expérience sont tendus entre deux colonnes de laiton fixées sur une table, et chaque colonne est mise en rapport avec l'un des pôles de la pile par une pince. On reconnaît facilement ainsi que l'action calorifique produite sur le fil

métallique dépend de la puissance de la pile, et surtout de l'étendue des surfaces de ses éléments. Davy a signalé des premiers les effets calorifiques d'une pile à larges plaques : un fil de fer de  $\frac{1}{2}$  de millimètre de diamètre et de 65 centimètres de longueur, placé entre ses pôles, devenait rouge blanc sur une longueur de 8 à 10 centimètres ; ce même fil plongé dans l'eau en déterminait immédiatement l'ébullition. Il parvint également à rougir et à brûler des fils d'acier, des lames minces de zinc, de cuivre, d'étain, de plomb, d'argent et d'or ; et il observa que chacun de ces métaux donne en brûlant une flamme particulière : le zinc une flamme bleue ; le cuivre une flamme verte, accompagnée de vives étincelles ; l'étain une flamme pourpre ; le plomb une flamme jaune avec un bord violet ; l'argent une flamme blanche au centre et verte sur les bords ; l'or, une flamme jaune et brillante. Tous ces métaux, moins l'or, s'oxydent pendant l'action, lorsqu'elle a lieu dans l'air ou dans le gaz oxygène.

Children, qui vint plus tard, observa les effets d'une pile de vingt-cinq couples cuivre et zinc, dont chaque plaque avait 3 mètres  $\frac{1}{2}$  carrés de surface, qu'il chargeait avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et il s'attacha surtout à distinguer les effets du double courant sur différents métaux. En associant bout à bout deux fils métalliques de nature différente, de même longueur et de même diamètre, pour relier les deux pôles, il observa que le métal le moins bon conducteur pouvait s'échauffer jusqu'à l'incandescence, tandis que l'autre restait froid.

On démontre le même principe en formant une chaîne avec trois fils d'argent et trois fils de platine placés alternativement d'un pôle à l'autre ; dans ce cas, les fils de platine qui sont les moins bons conducteurs deviennent incandescents, tandis que ceux d'argent changent à peine de température.

Lorsque, au lieu de fils de nature différente, on emploie pour former cette chaîne des fils d'un seul métal, mais différant notablement de diamètre, on observe un effet analogue ; les parties de la chaîne qui sont formées du fil le plus fin rougissent, les autres s'échauffent très-peu.

Le physicien Harris a conclu de ces expériences que *le réchauffement est proportionnel à la résistance et inverse de la conductibilité électrique*. M. Becquerel admet aussi que le calorique qui se déve-



loppe sous l'influence des courants électriques dans les conducteurs est un effet de résistance à la transmission ; mais c'est à tort que ces physiciens veulent trouver dans ces faits secondaires la solution du grand problème des effets calorifiques de la pile ; les mauvais conducteurs ne créent pas le calorique, ils sont seulement l'occasion de sa production, ainsi que nous l'avons déjà expliqué (page 200).

L'expérience suivante, qu'on doit encore à Children, aurait dû d'ailleurs faire reconnaître que la résistance au passage des courants électriques n'était qu'une cause secondaire du développement de la chaleur. Cette expérience consiste à placer parallèlement, entre les deux pôles de la pile, deux fils de platine de même longueur, l'un de 1 millimètre et l'autre de  $\frac{1}{2}$  millimètre seulement ; il arrive que le plus fort des deux fils rougit. Avec les deux fils réunis à la suite l'un de l'autre, c'est l'inverse qui a lieu, le plus fin rougit seul.

La loi formulée par M. Becquerel en ces termes : *la chaleur produite par deux courants dans les fils de même longueur est en raison inverse de la section*, est totalement en désaccord avec la première de ces expériences, dans laquelle le plus gros fil rougit seul. On doit même conclure de cette expérience que dans les fils de même métal et de même longueur, la chaleur produite *est en raison directe de la section* ; et comme il est établi que le passage de l'électricité a lieu dans les fils en raison directe de la section, il faut en conclure que le calorique est produit tout simplement par la réunion des deux électricités. Les conditions seules de cette réunion ont fait croire le contraire, car il y a des conditions essentielles à remplir pour que les deux électricités de la pile produisent du calorique sur les conducteurs ; nous n'indiquerons que les plus essentielles.

Si les fils qui relient les pôles sont proportionnés à la puissance des piles, le maximum de calorique sera produit, parce que la combinaison des deux éléments aura lieu à mi-chemin des deux pôles. Avec des fils trop fins, une portion seulement de l'électricité produite se combinera sur cette route, et le reste sera forcé de s'unir dans l'auge, d'élément à élément. Si, au contraire, les fils sont trop gros, il arrivera souvent qu'un courant, l'emportant sur l'autre, fera tout le trajet, et que la rencontre et la combinaison auront lieu sur l'un des derniers éléments de la pile, soit au pôle positif, soit au pôle négatif. Enfin, si la chaîne est formée de bons et de médiocres con-

lucteurs, alternant d'un pôle à l'autre, c'est nécessairement sur les moins bons conducteurs que se fait la rencontre des deux électricités, par la raison que les courants mettent un temps plus long pour les traverser; et par conséquent ce sera là qu'aura lieu la production de la chaleur. On voit que, dans tous ces cas, les électricités produites se rencontrent dans un endroit quelconque et produisent du calorique par leur combinaison. Il existe cependant une condition dans laquelle la rencontre a lieu sans production de calorique, c'est lorsque le conducteur est d'un diamètre et d'une longueur telle que les deux fluides, en les parcourant, arrivent à une dilatation trop grande pour se combiner; ils forment alors le fluide neutre éthéré, principe méconnu jusqu'ici, et dont nous avons signalé l'existence et le rôle important (p. 197 et suivantes).

Au lieu de prétendre que la résistance au passage des électricités de la pile engendre la chaleur, il faudrait donc dire : la résistance au passage amène sur l'obstacle la réunion et la combinaison des deux électricités.

M. De La Rive lui-même, en citant ses travaux de 1848, et ceux de M. Favre en 1855 (*Traité d'Électricité*, t. II, p. 191), ramène la loi qu'il a d'abord adoptée, comme M. Becquerel, à sa véritable valeur. Voici ses paroles : « Je dois encore faire mention d'un principe important que j'ai fait connaître en 1843, et qu'a confirmé récemment M. Favre au moyen d'expériences plus directes. Ce principe consiste en ce que la somme des quantités de chaleur dégagées par un courant donné dans le conducteur métallique qui réunit les deux pôles d'un couple, et dans le couple lui-même, est constante; seulement, suivant la grosseur du fil, c'est tantôt l'une, tantôt l'autre de ces deux quantités qui est la plus considérable... M. Favre s'est servi d'un seul couple zinc platine et eau acidulée d'un 20° d'acide sulfurique, et il a interposé successivement dans le circuit des fils de platine de longueurs variables et de diamètres différents. Il a toujours trouvé, pour 33 grammes de zinc dissous, une quantité totale de chaleur développée égale à 18137 unités de chaleur, mais répartie différemment entre le couple et le fil de platine, suivant les dimensions de ce dernier. Or, cette quantité de chaleur est précisément celle que dégage la dissolution même des 33 grammes de zinc dans l'eau acidulée par l'effet des différentes actions chimiques simples. M. Favre conclut de

là que la chaleur développée par la résistance au passage de l'électricité dans les conducteurs est un simple emprunt fait à la chaleur totale produite par les actions chimiques.

Tous ces faits concordent parfaitement avec ce que nous avons dit depuis longtemps sur la théorie de la combustion et sur la théorie de la pile; ils confirment également nos explications sur le calorique produit par la rencontre des deux courants; lequel se manifeste plus ou moins sur les conducteurs, mais en somme est toujours le même lorsqu'on opère dans certaines conditions; car il faut reconnaître que les expériences de M. De La Rive et de M. Favre ne sont concluantes pour la démonstration du principe qu'autant que le diamètre et la longueur des fils du circuit permettent aux électricités de conserver l'intensité nécessaire à leur union chimique; autrement on verrait décroître la quantité de calorique, et la réunion ne produirait bientôt après que du fluide neutre. Enfin nous signalerons encore une condition dans laquelle le principe émis par M. Favre ne se réalise pas, c'est celui où le conducteur est interrompu dans un faible espace rempli par un corps composé, comme l'eau acidulée; car dans ce cas l'éthérile du courant positif se combine à l'oxygène de l'eau décomposée, et l'électrique du courant négatif à l'hydrogène, pour produire les deux gaz oxygène et hydrogène, et la production de calorique est nulle. Ceux qui prétendent que ces deux gaz, pour se former, ont absorbé du calorique, se trompent; ces deux gaz permanents ne possèdent pas de calorique latent, ils en ont seulement chacun un élément; et ce qui le prouve, c'est qu'ils n'en produisent en quantité notable que lorsqu'on les combine pour faire de l'eau.

Les décharges d'électricité statique accumulée, à travers des fils métalliques, produisent également du calorique et de la lumière; ainsi, lorsque l'on fait passer la décharge d'une batterie électrique dans un conducteur métallique assez fin, il s'échauffe souvent jusqu'à l'incandescence, il peut même être fondu ou volatilisé.

La théorie est la même que dans le cas d'un courant continu, car la batterie électrique, comme la simple bouteille de Leyde, possède les deux électricités : l'une renfermée dans les jarres, l'autre sur les parois extérieures; et au moment où l'intérieur des jarres est mis en communication avec l'extérieur par un fil, les deux électricités se précipitent l'une vers l'autre et s'unissent dans les conducteurs. Nous

devons donc attribuer le calorique et la lumière qui se produisent sur les fils ou lames conductrices à la combinaison de l'éthérile à l'électrile.

Les métaux ne sont pas les seuls conducteurs sur lesquels la rencontre des deux électricités produise du calorique, et différents liquides éprouvent également une augmentation de température par le passage des courants de la pile ou la décharge des batteries.

On doit à Ørsted l'observation que, dans certains cas, la température du liquide traversé par un double courant n'est pas la même pour tous les points du trajet : Ayant plongé des thermomètres dans de l'eau où se trouvaient deux lames de platine communiquant aux pôles d'une pile en activité, il trouva que le thermomètre placé près du conducteur positif marquait  $20,5^{\circ}$ , tandis que celui qui se trouvait près du conducteur négatif indiquait  $18^{\circ}$  degrés, et un troisième thermomètre intermédiaire  $23^{\circ}$ . M. De La Rive a également observé que dans une masse liquide divisée en plusieurs compartiments par des diaphragmes poreux, faits de vessie ou de baudruche, on trouve que le courant développe une température plus élevée dans le compartiment du milieu. L'augmentation de température à la partie moyenne du liquide s'explique naturellement par la rencontre qui s'y opère entre les deux électricités parties d'égales distances ; et si des diaphragmes ajoutent encore au développement du calorique, il faut y voir, non pas la production du calorique par les obstacles eux-mêmes, comme M. De La Rive le croit, mais par le ralentissement qu'ils amènent dans la vitesse des courants, cet effet étant favorable à la rencontre et à la combinaison des deux électricités.

M. De La Rive tire encore un argument d'une expérience de Peltier, dans laquelle la réunion des deux électricités, d'un seul couple zinc et platine de dix décimètres carrés de surface, produit un refroidissement sensible au thermomètre ; mais les conditions de cette expérience indiquent assez qu'il n'y a là qu'une apparence de dérogation à la loi générale. Il faut que le conducteur soit formé de deux métaux, soit le bismuth et l'antimoine soudés bout à bout, ou tout au moins de l'un de ces métaux cristallisés, et d'un autre, et que le courant positif aille du bismuth à l'antimoine. C'est seulement dans ce cas, et à la condition d'une faible production d'électricité, qu'il y a abaissement de température au point de contact ; avec un courant allant de l'antimoine au bismuth, il y a production de chaleur, comme avec un

conducteur de laiton ou de platine. La production du froid n'est donc qu'un effet secondaire, ainsi que l'ont constaté plusieurs physiciens, et ne peut servir d'objection à la théorie, si claire et si simple, de la production directe du calorique et de la lumière par la réunion des deux électricités.

#### CALORIQUE PRODUIT PAR LES ACTIONS CHIMIQUES.

En considérant les actions chimiques par rapport à la manière dont elles produisent le calorique, nous les diviserons en deux sections, dont la première comprendra la combustion proprement dite, ou combustion vive, qui se rapporte aux combinaisons des quatrième, cinquième et sixième classes; et dans la seconde la combustion complémentaire, qui a lieu entre les corps à demi comburés, comme les acides et les oxydes, qui s'unissent pour former des sels en abandonnant leurs derniers équivalents impondérables.

##### De la combustion.

La combustion vive est l'action chimique la plus remarquable que nous connaissions, bien qu'elle soit mise tous les jours sous nos yeux, elle attire constamment notre attention; cette émission considérable de calorique et de lumière sortant en apparence de corps inertes et sans éclat, comme le bois, la houille, les huiles, le gaz hydrogène, nous semble toujours merveilleuse, et de tout temps les savants ont cherché avec ardeur l'explication de ce phénomène.

Nous avons examiné, dans le deuxième mémoire de l'introduction, les théories admises par les physiciens et les chimistes modernes sur la combustion, et reconnu que la théorie de Lavoisier était seulement incomplète, tandis que les théories dites électro-chimiques de Davy, comme celles de Berzélius et d'Ampère, malgré l'autorité de ces grands noms, reposent en réalité sur des erreurs et nous ne reviendrons pas sur ces explications; mais l'objet de notre recherche exige que nous fassions quelques applications rigoureuses de la théorie de la nouvelle école, que nous avons exposée dans le premier mémoire (pages 19 et suivantes), en mettant maintenant en présence les corps comburants et les corps combustibles, tels que nous les avons démontrés.

Les corps comburants, pris isolément, sont, ainsi que nous l'avons exposé, des corps simples oxyques unis à l'éthérile, et les corps combustibles des corps simples basiques unis à l'électrile; ces composés mixtes nous sont tous connus, car nous les avons étudiés en même temps que les corps simples, avec lesquels on les a si longtemps confondus. C'est même à cette connaissance de la véritable constitution de ces éléments de la combustion que nous devons la découverte de la nouvelle théorie; l'impossibilité dans laquelle se sont trouvés les physiciens jusqu'ici de donner une bonne explication de l'union chimique avec combustion tient évidemment à ce qu'ils avaient pris ces mêmes éléments composés pour les véritables corps simples.

Le travail que nous allons faire ne sera point une anticipation sur les études proprement dites des composés de ces classes, dans lesquelles nous aurons à examiner chaque corps en particulier, ce que nous disons ici des actions chimiques qui les produisent, en même temps que le calorique, ne formera que la première partie des généralités qui les concernent.

Les corps comburants propres à produire la combustion vive avec les corps combustibles sont au nombre de cinq seulement :

- |                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| 1° Le gaz oxygène formulé | OEt.                 |
| 2° Le gaz fluor           | F <sup>12</sup> Et.  |
| 3° Le gaz chlore          | Cl <sup>12</sup> Et. |
| 4° Le brome composé mixte | B <sup>2</sup> Et.   |
| 5° L'iode                 | I <sup>2</sup> Et.   |

Le nombre des corps simples oxyques étant de six, on croirait devoir trouver un corps comburant de plus formé par l'azote; mais l'azote, ainsi que nous l'avons déjà observé, a une affinité si puissante pour l'éthérile, qu'une fois uni à ce corps basique impondérable, dans le gaz azote, il ne l'abandonne plus. Sa formule AzEt est bien analogue à celle du gaz oxygène OEt, mais en raison de ce que l'azote a plus d'affinité pour l'éthérile que pour les autres corps simples basiques, il n'est pas réellement combustible.

D'après les formules des cinq corps comburants on distingue qu'ils forment deux classes. Le gaz oxygène étant formé d'équivalents égaux d'oxygène et d'éthérile, tandis que les quatre autres corps comburants possèdent chacun deux atomes du corps oxyque pour un atome d'éthérile, il en résulte que le gaz oxygène est neutre, tandis que les quatre

autres sont ordinairement oxyques par la prédominance des corps pondérables ; cette différence de constitution est surtout importante à observer dans l'acte de la combustion, sur lequel elle influe d'une manière remarquable.

Les corps combustibles, formés par l'union des corps simples basiques à l'électrile, sont au nombre d'environ cinquante-six et se présentent sous les divers états solides, liquides et gazeux. Les formules de ces composés mixtes sont les mêmes dans chaque série, à un petit nombre d'exceptions près ; les métalloïdes combustibles peuvent se représenter par  $M El^2$ . Ainsi le carbone, le soufre, l'arsenic se formulent,  $C El^2$ ,  $S El^2$ ,  $As El^2$ , etc. ; le gaz hydrogène seul ferait exception et se formulerait  $H El$ .

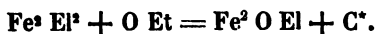
Les métaux combustibles, formulés en proportions de deux atomes, donnent en général la formule  $M^2 El^2$ . Exemple : Calcium,  $Ca^2 El^2$  ; zinc,  $Zn^2 El^2$  ; fer,  $Fe^2 El^2$  ; palladium,  $Pd^2 El^2$ , etc. — Les métaux acidifiables font exception, leurs formules sont  $M^2 El^4$ . Exemple : Molybdène,  $Mo^2 El^4$  ; tungstène,  $Tg^2 El^4$  ; tellure,  $Te^2 El^4$  ; antimoine,  $Sb^2 El^4$ .

La constitution de ces divers corps combustibles exerce nécessairement une influence directe sur les combinaisons par combustion, et nous aurons à en tenir compte, aussi bien que de la constitution des corps comburants avec lesquels ils se trouveront en présence.

L'union de l'un des cinq corps comburants à l'un des cinquante-six corps combustibles constitue le phénomène de la combustion. Ce n'est point une combinaison simple comme serait celle de deux éléments, l'un oxyque et l'autre basique, d'où résulterait un seul corps binaire ; mais une combinaison entre quatre éléments déjà combinés deux à deux et qui font entre eux un échange déterminé par leurs affinités propres. Dans la chimie ordinaire, où l'on ne fait intervenir que les éléments pondérables, cet échange entre deux composés se nomme double décomposition, et le résultat est la formation simultanée de deux composés binaires pondérables ; dans la combustion, il y a aussi double décomposition, avec cette différence que les corps comburants et les corps combustibles sont des corps binaires ne possédant qu'un élément pondérable chacun et que les produits qui résultent de leur union sont deux composés binaires, dont l'un impondérable.

Si nous prenons pour exemple de l'union avec combustion la combinaison du fer au gaz oxygène, décrite page 251, qui donne du pro-

toxyde de fer et du calorique accompagné d'une vive lumière, nous aurons une équation qui démontre que les nouveaux corps composés résultent bien d'un échange d'éléments entre le gaz oxygène, corps comburant, et le fer métal mixte, corps combustible. Cette équation est la suivante :



Dans cette combustion, où nous supposons que le fer passe tout entier au premier degré d'oxydation, nous voyons que la proportion de fer combustible  $\text{Fe}^3 \text{El}^2$  ne perd qu'un atome d'électrile qui se trouve remplacé par un atome d'oxygène, tandis que l'atome de gaz oxygène,  $\text{O Et}$ , est entièrement détruit par la séparation de ses deux éléments, dont le second, l'étherile, s'unit à l'atome d'électrile devenu libre au moment où l'oxygène s'unit au fer; l'union de  $\text{Et El}$  donne alors l'atome de calorique représenté par  $\text{C}^*$ .

Le protoxyde de fer n'est pas un corps entièrement comburé, puisqu'il conserve un atome d'électrile en combinaison; en effet, il peut encore être brûlé par le gaz oxygène, mais sa nouvelle combustion n'amène pas l'élimination complète du second atome d'électrile, deux atomes de protoxyde,  $\text{Fe}^4 \text{O}^2 \text{El}^2$ , se combinent à un atome de gaz oxygène,  $\text{O Et}$ , et donnent le sesqui-oxyde  $\text{Fe}^4 \text{O}^3 \text{El}$ , plus un nouvel atome de calorique  $\text{Et El} = \text{C}^*$ . Ce qui prouve que ce sesqui-oxyde est encore combustible, c'est qu'il conserve la propriété de s'unir aux acides en formant des sels et donnant un dernier équivalent de calorique.

En donnant cet exemple, nous avons eu pour but de démontrer que les différents degrés de combustion d'un corps combustible peuvent être suivis, et le calorique qui se produit nettement apprécié par la notion théorique; ce sont là, il faut en convenir, des preuves irrécusables de la valeur d'une théorie.

Il existe d'ailleurs des métaux qui passent d'un seul coup par la combustion à l'état de deutoxydes, qui constituent les oxydes neutres ou entièrement brûlés, ils donnent alors un atome de calorique pour chaque degré d'oxydation; dans ce cas,  $\text{M}^3 \text{El}^2 + \text{O Et}$  devient d'abord  $\text{M}^2 \text{O El} + \text{Et El}$ ; puis, avec un nouvel équivalent de gaz oxygène, donne le deutoxyde  $\text{M}^2 \text{O}^2 + \text{Et El}$ . Remarquons que cet oxyde  $\text{M}^2 \text{O}^2$  ne peut plus s'unir aux acides, parce que l'union d'un oxyde à un acide est une seconde combustion dans laquelle l'acide, jouant le rôle



de corps comburant, doit perdre autant d'éthérile que l'oxyde perd d'électrile.

A l'aide de ces notions précises sur la combustion, nous allons essayer d'apprécier théoriquement le calorique produit par quelques combinaisons définies de corps combustibles et comburants, et nous comparerons les résultats à ceux que les physiciens ont obtenus par les expériences.

Il se présente toutefois une difficulté pour cette comparaison, attendu que les physiciens ont opéré sur les corps appréciés en poids, tandis que théoriquement nous rapportons le calorique aux atomes comburants et combustibles qui s'unissent en lui donnant naissance; mais au moyen d'un calcul nous pouvons rétablir le rapport; il nous suffira de diviser le poids d'un gramme de matière en mille milligrammes, quantité toujours adoptée par les physiciens, par le poids atomique de l'élément pondérable soumis à l'expérience, et nous aurons au quotient un nombre qui divisera les unités de chaleur obtenues par l'expérience, sur un gramme, en unités atomiques. Exemple: si nous prenons un gramme d'hydrogène brûlé donnant 34,462 unités de chaleur, en divisant 1,000 milligrammes par 12 50 le poids atomique de l'hydrogène, nous aurons au quotient le nombre 80, et des 34,462 unités de chaleur divisées par ce nombre nous obtiendrons 430,77. Deuxième exemple: un gramme de carbone étant passé à l'état d'oxyde de carbone donne dans la seconde combustion, pour former de l'acide carbonique, 5,607 unités de chaleur; nous divisons 1,000 milligrammes par 75, le poids atomique du carbone, nous aurons au quotient le nombre 13,33, et des 5,607 unités de chaleur divisées par ce nombre nous obtiendrons 420,63. Un gramme de gaz hydrogène représente donc 80 atomes, quand un gramme de carbone en représente 13 1/3. Un gramme de soufre représente ainsi 5 atomes, puisque son poids atomique égale 200.

En multipliant les unités de chaleur d'un gramme de matière par le poids atomique du corps, et divisant par mille, on obtient le même résultat.

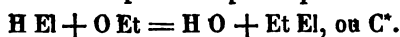
Les nombres 430 ou 420, qui sont si rapprochés, indiquent, suivant nous, que les chaleurs atomiques de combustion du gaz hydrogène et du carbone sont égales. Nous verrons par l'examen s'il en est de même pour les autres corps, et si notre théorie de la combustion

attribuant toujours à la combinaison d'un atome combustible avec un atome de gaz oxygène la même somme de calorique, soit un atome, se vérifie par l'expérience.

#### COMBUSTION DES MÉTALLOÏDES.

Gaz hydrogène, H El.

La combustion d'un atome de gaz hydrogène par un atome de gaz oxygène donne pour produit un atome d'eau et un atome de calorique. Cette transformation est représentée par l'équivalence suivante :



Le calorique produit par la combustion d'un gramme de gaz hydrogène dans le gaz oxygène en excès est représenté, d'après MM. Favre et Silbermann, par 34,462 unités de chaleur ; et si nous multiplions ce nombre par 12,50, représentant le poids atomique de l'hydrogène, en divisant le produit par mille, nous obtenons, pour unités atomiques, le nombre 430,77, qui peut nous servir, ainsi que nous l'avons dit, à comparer le calorique produit par les atomes des différents corps. L'hydrogène combustible étant gazeux, il est à croire que le calorique de sa combustion par le gaz oxygène est parfaitement mesuré dans le calorimètre, et qu'il n'y a pas passage d'une partie de ce calorique à l'état latent, comme dans la combustion du carbone et du soufre ; le nombre 430 devra donc nous servir de point de comparaison pour la recherche des chaleurs atomiques de combustion des différents corps comburants et combustibles.

Carbone, C El<sup>2</sup>.

Le carbone mixte ou combustible s'unit au gaz oxygène par combustion en donnant, suivant les proportions, soit du gaz oxyde de carbone, soit du gaz acide carbonique. Dans le premier cas, la réaction est représentée par C El<sup>2</sup> O Et = CO El + C\*.

L'étude du calorique produit par cette combustion a donné à MM. Favre et Silbermann 2,473 unités de chaleur par gramme de charbon.

Dans le second cas, c'est-à-dire lorsque le charbon, en présence d'une quantité suffisante de gaz oxygène, passe tout entier à l'état d'acide carbonique, l'équivalence devient la suivante : C El<sup>2</sup> + 2 O Et = CO<sup>2</sup> + C\*. En effet, la quantité de calorique produit par un gramme

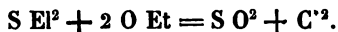
de charbon brûlé deux fois par le gaz oxygène est alors représentée, suivant les mêmes physiciens, par 8,080 unités de chaleur.

Enfin si l'on opère la combustion, par le gaz oxygène, d'une quantité de gaz oxyde de carbone contenant un gramme de carbone, soit 2 grammes et un tiers, on trouve pour produit 5,607 unités de chaleur.

Nous pouvons maintenant apprécier la quantité de calorique rendu latent dans le premier degré de combustion du charbon solide qui passe à l'état gazeux dans l'oxyde de carbone, car il est évident que dans la combustion de cet oxyde gazeux qui passe à l'état de gaz acide carbonique, les 5,607 unités de chaleur sont bien la totalité de ce qui se produit, et que la différence entre les nombres 2,473 et 5,607 établit la quantité de calorique absorbé et rendu latent pendant la formation du gaz oxyde de carbone; c'est donc 3,134 unités de chaleur qui manquent dans la première appréciation, et le nombre 5,607 est bien celui qu'il faut multiplier par le poids atomique de carbone, soit 75, et diviser par mille pour avoir son calorique atomique de combustion. On trouve ainsi le nombre 420,525. Les nombres 420 pour le carbone et 430 pour le gaz hydrogène expriment, suivant nous, le calorique atomique de combustion de tous les atomes bien déterminés; mais en considérant que la difficulté que l'on éprouve à brûler l'oxyde de carbone a pu affaiblir le produit en calorique dans les expériences faites sur ce corps, nous adopterons de préférence le nombre 430, donné par la combustion du gaz hydrogène dans les meilleures conditions.

Soufre, S El<sup>2</sup>.

La combustion vive d'un atome de soufre uni à deux atomes d'électrile exige deux atomes de gaz oxygène; le produit est un atome d'acide sulfureux et deux atomes de calorique, l'équivalence s'établit ainsi :



Un gramme de soufre brûlé donne, d'après Dulong, 2,601 unités de chaleur, et ce nombre est appuyé par une contre-expérience qui donne, pour un gramme de gaz oxygène brûlé par le soufre, 2,600 unités. En effet, deux atomes de gaz oxygène ont le même poids qu'un atome de soufre, puisque ce dernier pèse 200.

Il faut toutefois faire une correction importante au chiffre des unités de chaleur donné par l'expérience; l'acide sulfureux étant

gazeux fait nécessairement passer à l'état latent une somme assez considérable de calorique, que nous ne pouvons apprécier qu'en raisonnant par analogie.

Nous trouvons que la chaleur de combustion d'un atome de gaz hydrogène peut être représentée par 430, celle d'un atome de carbone brûlé par un atome de gaz oxygène par un nombre qui s'en éloigne fort peu; nous en concluons naturellement que l'atome de soufre brûlé par un atome de gaz oxygène doit être aussi représenté par 430; et comme l'atome de soufre pèse 200, il est contenu cinq fois dans le nombre 1,000, d'où il suit que la chaleur de combustion d'un gramme de soufre serait de 5 fois 430 pour le composé  $\text{SO}$ , s'il existait, et qu'il doit être de 10 fois le même nombre, ou égal à 4,300 unités de chaleur, pour l'acide sulfureux  $\text{SO}^2$ .

La différence entre ce nombre théorique 4,300 et les 2,600 unités de chaleur trouvées libres par l'expérience est de 1,700 unités, dont nous devons attribuer la disparition à son passage à l'état latent pendant la transformation du soufre en vapeur et ensuite en acide sulfureux gazeux. La formation de l'acide carbonique absorbant, ainsi que nous l'avons vu, 3,134 unités de chaleur par gramme de charbon, que nous représentons par 13 atomes et un tiers, c'est 235 unités par atome, tandis que les 1,700 unités qui passent à l'état latent pendant la formation de l'acide sulfureux se divisent sur 5 atomes et donnent 340 unités par atome.

#### CALORIQUE PRODUIT PAR LA COMBUSTION DU GAZ OXYGÈNE.

Le calorique atomique de combustion d'un atome de gaz hydrogène brûlé par un atome de gaz oxygène peut être également attribué à l'atome de gaz oxygène en le considérant seul dans cette combustion, ce qui permet de lui attribuer 430 unités de chaleur, et comme son poids atomique est contenu dix fois dans mille milligrammes, on trouve alors pour la combustion d'un gramme de gaz oxygène 4,300 unités de chaleur; mais, en réalité, le calorique produit par la combustion est commun au corps combustible et au corps comburant qui prennent part à l'union, et ne peut être attribué à l'un ou à l'autre séparément que par une fiction. Nous avons réfuté (p. 177) l'opinion des physi-

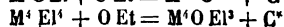
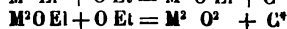
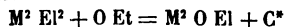
ciens qui prétendent que dans la combustion par le gaz oxygène celui-ci détermine seul la formation du calorique <sup>1</sup>.

Dans l'étude de la combustion des métaux, dont nous allons nous occuper, nous verrons que le nombre 4,300 exprimant les unités de chaleur d'un gramme de gaz oxygène se combinant à un métal quelconque, la division de ce nombre par le centième du poids atomique du métal donne les unités de chaleur de combustion d'un gramme de ce métal. Nous pouvons donc, non-seulement indiquer par le calcul la chaleur atomique de combustion, mais aussi les unités de chaleur produites par un gramme de chaque corps combustible. Dans les recherches expérimentales sur la chaleur de combustion des métaux, les physiciens, trouvant des difficultés à fixer le degré d'oxydation du métal, ont en général rapporté la chaleur dégagée à l'union d'un gramme de gaz oxygène, et nous pourrions contrôler le nombre théorique 4,300 par les résultats inscrits pour les expériences faites dans les bonnes conditions, c'est-à-dire toutes les fois que les corps brûlés ne font pas disparaître une partie du calorique produit en l'amenant à l'état latent dans la formation des liquides et des gaz.

#### CALORIQUE PRODUIT PAR LA COMBUSTION DES MÉTAUX.

Nous connaissons aux métaux trois degrés de combustion par le gaz oxygène, lesquels produisent les trois classes d'oxydes réguliers et des proportions de calorique correspondantes.

<sup>1</sup> Il nous suffira de traduire en formules réelles la donnée sur laquelle est fondée cette opinion pour en faire mieux sentir la fausseté. Ces physiciens ont dit : Le deuxième atome d'oxygène qui se combine à un atome de métal donne autant de calorique que le premier ; tandis qu'en combinant deux atomes de métal à un atome d'oxygène, on n'obtient pas plus de calorique que pour la combinaison d'un seul. Donc l'oxygène est la source du calorique. Nous affirmons, de notre côté, que le calorique naît du corps combustible comme du corps comburant et qu'il suffit de formuler les éléments de la combustion en atomes réels pour s'en convaincre. Or ce qu'on appelle un atome de métal nous a été démontré valoir deux atomes en le comparant à l'oxygène par la capacité, et nous avons alors pour les trois propositions les équivalences suivantes :



Il est clair que dans la première et dans la deuxième condition chaque atome de gaz oxygène a brûlé un atome de métal, et que dans la troisième, sur les quatre atomes de métal un seul a pu réellement brûler ; l'addition du métal déjà en excès par rapport à l'oxygène n'a pu augmenter la quantité de calorique. C'est donc uniquement à la mauvaise détermination des atomes métalliques que les physiciens doivent d'être tombés dans cette erreur.

**Premier degré :** Deux atomes d'un métal combustible quelconque, représentés par  $M^2 El^2$ , se combinent à un atome de gaz oxygène  $O$  Et ; le produit est un protoxyde  $M^2 O El$ , plus un atome de calorique  $Et El = C^*$ .

**Second degré :**  $M^4 El^4 + 3 O$  Et donnent en se combinant le sesqui-oxyde  $M^4 O^3 El$ , plus trois atomes de calorique  $C^{*3}$ .

**Troisième degré :**  $M^2 El^2 + 2 O$  Et s'unissent en formant le deutoxyde  $M^2 O^2$ , plus deux atomes de calorique  $C^{*2}$ .

Il existe encore pour quelques métaux un sous-protoxyde  $M^4 O El$  qui donne naissance en se formant à un atome de calorique. Quant aux oxydes plus oxygénés que le deutoxyde, formés par les métaux acidifiables, il faut les considérer comme de véritables acides ; et leur formation ne donnant pas plus de calorique que le troisième degré, nous n'aurons pas à nous en occuper ici.

Dans ces conditions il nous suffira donc de formuler les divers oxydes d'un métal pour connaître son calorique de combustion, qui, jusqu'au deutoxyde inclusivement, se trouve être toujours en rapport simple avec l'oxygène combiné, un atome de gaz oxygène, en se combinant, donnant toujours naissance à un atome de calorique. Il suffirait même d'énoncer ce rapport d'une manière générale, si nous n'avions également à calculer la quantité de calorique produite par l'union d'un gramme de chaque métal.

Nous formerons donc un tableau pour l'indication du calorique d'oxydation d'après les atomes et d'après un poids déterminé de métal, soit un gramme amené à l'état de deutoxyde, c'est-à-dire entièrement brûlé. Les proportions de calorique produites par la formation du protoxyde et du sesqui-oxyde, se déduisant de celle du deutoxyde, n'ont pas besoin d'être indiquées. Il suffira, pour le protoxyde, de prendre la moitié du chiffre indiqué, les trois quarts pour le sesqui-oxyde, et le quart pour un sous-protoxyde.

Pour rendre ce tableau plus complet, nous le commencerons par l'exposé du calorique de combustion des métalloïdes, en calculant l'hydrogène sur le seul oxyde connu  $H O$ , et les autres sur l'acide simple, qu'ils forment en s'unissant à deux atomes de gaz oxygène, les deux atomes d'éthérile de chaque métalloïde s'unissant aux deux atomes d'électrile des deux atomes de gaz oxygène pour former deux atomes de calorique, comme dans la combustion des métaux qui donnent

naissance au deutoxyde; la différence consistant en ce que les métalloïdes combustibles ont pour formule  $C\text{ El}^2$ ,  $S\text{ El}^2$ , etc., tandis que les métaux combustibles sont réunis en proportions de deux atomes qu'on peut représenter par  $M^2\text{ El}^2$ .

### TABLEAU

du calorique de combustion des métalloïdes et des métaux par le gaz oxygène.

NOMS des corps combustibles.	ÉLÉMENTS de la combustion.		FORMULE du composé pondérable.	CALORIQUE atomique en atomes.	en unités de chaleur.	UNITÉS de chaleur pour 1 gramme.
Hydrogène	H El	O Et	H O	C*	430	34,462
Charbon	C El <sup>2</sup>	2 O Et	C O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	11,214
Soufre	S El <sup>2</sup>	2 O Et	S O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	4,300
Sélénium	Se El <sup>2</sup>	2 O Et	Se O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	1,751
Bore	B El <sup>2</sup>	2 O Et	B O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	6,323
Phosphore	P El <sup>2</sup>	2 O Et	P O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	4,300
Arsenic	As El <sup>2</sup>	2 O Et	As O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	1,835
Silicium	Si El <sup>2</sup>	2 O Et	Si O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	3,224

#### MÉTALX.

Chrome	Cr <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Cr <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	2,621
Manganèse	Mg <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Mg <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	2,495
Fer	Fe <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Fe <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	2,457
Cobalt	Co <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Co <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	2,330
Nickel	Ni <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Ni <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	2,326
Cuivre	Cu <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Cu <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	2,173
Rhodium	Ro <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	R <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	1,318
Palladium	Pd <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Pd <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	1,292
Platine	Pt <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Pt <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	698
Étain	St <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	St <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	1,224
Antimoine	Sb <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Sb O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	1,115
Plomb	Pb <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Pb O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	663
Bismuth	Bi <sup>2</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Bi O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	646
Mercure	Hg <sup>2</sup> El	O Et	Hg <sup>2</sup> O	C*	430	344
Or	Au <sup>2</sup> El	O Et	Au <sup>2</sup> O	C*	430	349
Argent	Ag <sup>4</sup> El <sup>2</sup>	2 O Et	Ag <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	C* <sup>2</sup>	860	318

Cette table peut être continuée pour tous les autres métaux dont on connaît les oxydes réguliers en faisant les mêmes calculs ; mais les

nombres qui se trouvent donnés suffisent maintenant aux expérimentateurs qui auront à les contrôler par la combustion d'un gramme de chaque corps combustible, en s'assurant qu'ils parviennent exactement au degré d'oxydation sur lequel ils basent leurs calculs.

Quant à la valeur de la chaleur atomique de combustion d'un atome du corps combustible et d'un atome de gaz oxygène que nous représentons par le nombre conventionnel 430, qui n'exprime qu'un rapport, nous la trouvons appuyée déjà non-seulement par les expériences de MM. Favre et Sylbermann sur la combustion du gaz hydrogène, mais encore par Dulong dans ses recherches sur la combustion de divers corps. En effet, d'après cet illustre physicien, la combustion d'un gramme de gaz oxygène par le fer, donne 4,327 unités de chaleur, par l'étain 4,531, par le protoxyde d'étain 4,509, par l'antimoine 3,818, par le nickel 3,706, par le cobalt 3,983, par l'oxyde de carbone 4,358, par le cyanogène 4,271, et ces nombres sont bien rapprochés du nombre théorique 4,300 que nous avons adopté comme une approximation.

La combustion du cuivre et celle du zinc lui donnent des nombres bien différents, le cuivre 2,591, le zinc 5,275, mais il doit y avoir une erreur de commise dans le calcul de ces résultats; le zinc et le cuivre possèdent des poids atomiques très-rapprochés, et lorsqu'ils se combinent à l'oxygène, pour arriver au même degré d'oxydation, ils donnent nécessairement à peu près la même quantité de chaleur. Il faut observer que le premier oxyde de cuivre ne forme qu'un sous-protoxyde,  $\text{Cu}'\text{O}$ , dans les mêmes conditions où le zinc forme le protoxyde régulier  $\text{Zn}^2\text{O}$ , et qu'il faut au cuivre le second degré  $\text{Cu}^2\text{O}$ , pour le rendre comparable. D'après cela on peut croire que le nombre de calories attribué à l'oxygène dans la combustion du cuivre, sur les tables de Dulong, est tiré de la combustion d'un poids donné de cuivre passé au premier degré d'oxydation et calculé comme s'il était au second <sup>1</sup>.

On trouve également, d'après le tableau de Dulong, que les nombres d'unités de chaleur obtenus sur un gramme de gaz oxygène dans la combustion des huiles, des essences, de l'alcool et des éthers, sont moindres que celui de l'hydrogène, que nous croyons normal; mais ce que nous avons dit de la combustion du carbone et des corps qui don-

<sup>1</sup> Dulong était mort lorsque ces tables ont été rédigées.



nent des produits gazeux retenant une forte proportion de calorique, passé à l'état latent, répond à cette objection. Par l'expérience on constate seulement le calorique resté libre.

En résumé, la combustion d'un atome de gaz oxygène par un atome d'un corps combustible donne un atome de calorique, et l'on peut estimer à 4,300 unités la chaleur produite par un gramme de ce corps comburant.

#### COMBUSTION PAR LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

La combustion des corps combustibles par le gaz fluor est évidente puisqu'il brûle les vases en verre et en platine dans lesquels on a essayé de le renfermer, et qu'il ne peut être retenu que par les vases en spath-fluor, corps déjà brûlé par le même élément; mais comme ce corps, éminemment comburant, n'a pu être isolé de manière à en constater les propriétés et à le soumettre à l'expérience, nous nous bornerons à constater qu'il forme avec l'hydrogène un fluor-acide puissant, par la prédominance d'un atome de fluor, et des fluorures neutres avec les métaux, en donnant un seul atome de calorique pour chaque atome de fluor combiné.

Le chlore, le brome et l'iode forment également avec le gaz hydrogène des composés avec prédominance de l'élément oxique, qui constituent les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; la combustion n'a donc pas lieu entre un nombre égal d'atomes oxiques et basiques, ainsi, dans la combustion du gaz hydrogène par le chlore on trouve :



Il y a donc dans ce cas un seul atome de calorique de formé, et il en est de même dans la combustion du gaz hydrogène et des autres métalloïdes combustibles par le brome,  $\text{Br}^{\text{E}}\text{Et}$ , comme pour l'iode,  $\text{I}^{\text{E}}\text{Et}$ .

Cette quantité de calorique, en la considérant relativement aux atomes, est la même que dans la combustion d'un atome de gaz hydrogène par un atome de gaz oxygène, c'est-à-dire de 430 unités relatives, donnant pour un gramme de gaz hydrogène brûlé par le chlore, le brome et l'iode 34,462 unités de chaleur.

Par l'expérience, MM. Favre et Silbermann ont trouvé pour la combustion d'un gramme de gaz hydrogène par le chlore 23,783 uni-

tés de chaleur en moyenne, mais cette expérience offre des difficultés et nous croyons qu'on arrivera à un nombre plus élevé, tant en calorique libre que latent.

Dans la combustion des métaux par ces trois corps oxiques, les deux atomes de chlore, comme ceux de brome et d'iode s'unissent en deux proportions; la première union a lieu entre les éléments suivants,  $\text{Cl}^2\text{Et} + \text{M}^2\text{Et}^2$ , ou  $\text{Br}^2\text{Et}$ , etc. Le produit en calorique est nécessairement d'un atome puisque l'éthérile de  $\text{Cl}^2$  est seulement Et; mais le composé pondérable est ordinairement neutre au lieu d'être basique comme avec le gaz oxygène, parce que  $\text{Cl}^2\text{M}^2$  se neutralisent. Ce sont les protochlorures, protobromures, etc.

Dans la formation des chlorures et bromures du second degré,  $\text{Cl}^4\text{Et}^2$ ,  $\text{Br}^4\text{Et}^2$ , etc., s'unissent à  $\text{M}^2\text{Et}^2$  en formant deux atomes de calorique par la réunion de  $\text{Et}^2\text{Et}^2$  et des deutochlorures, deutobromures, etc., qui sont oxiques par la prédominance des éléments chlore, brome et iode.

Il existe aussi des sesquichlorures formant un degré intermédiaire entre ces deux chlorures.

Le calorique atomique de combustion de ces corps comburants étant de 430 unités relatives par deux atomes, nous pouvons calculer la chaleur produite par un gramme de chacun d'eux en déterminant combien de fois chaque poids atomique est contenu dans le nombre mille et multipliant le poids atomique par le nombre obtenu :

Fluor :  $\text{F}^2\text{Et}$ ,  $430 \times 4,17 = 1,793,10$  unités de chaleur.

Chlore :  $\text{Cl}^2\text{Et}$ ,  $430 \times 2,2563 = 971,21$ .

Brome :  $\text{Br}^2\text{Et}$ ,  $430 \times 1,02218 = 439,53$ .

Iode :  $\text{I}^2\text{Et}$ ,  $430 \times 0,6331 = 272,23$ .

Deux atomes de ces corps comburants donnant dans leur union aux corps combustibles une quantité de calorique égale à celle qui est produite par un atome de gaz oxygène, la table dressée pour le calcul du calorique produit par l'union du gaz oxygène à un gramme de chaque métalloïde ou métal, peut également indiquer ce qu'un gramme de l'un de ces corps combustibles donne de calorique lorsqu'il s'unit au fluor, au chlore, au brome et à l'iode; en observant que le calorique produit par la formation d'un protoxyde correspond au calorique d'un protochlorure, protobromure, etc.; et que celui d'un sesquioxyle ou

d'un deutoxyde correspond au calorique des chlorures, bromures et iodurés du même degré.

CALORIQUE PRODUIT DANS LA FORMATION DES SULFURES, DES PHOSPHURES ET DES ARSÉNIURES.

Ces métalloïdes sont bien des éléments du genre basique, car ils sont directement combustibles par le gaz oxygène; ils engendrent ainsi des acides stables et puissants, et ce qui est plus significatif encore ils se rendent au pôle négatif de la pile dans les décompositions par l'action des deux courants. Cependant ils se combinent aux métaux basiques en produisant du calorique, donc ils jouent dans ce cas le rôle de corps oxiques, et nous avons expliqué cette propriété en admettant, comme tout le démontre, que ces métalloïdes à l'état de liberté ne sont pas simplement combustibles, mais qu'ils forment de véritables acides par l'électrile, correspondant aux acides qu'ils peuvent former avec l'oxygène en subissant la combustion. Ainsi, puisque l'acide sulfureux libre a pour formule électro-chimique  $SO^2Et$ , l'acide du soufre par l'électrile doit être formulé  $SEl^2Et$ . En écrivant précédemment la formule du soufre combustible  $SEl^2$ , nous manquions au principe d'égalité entre les éléments des deux genres dans tout composé stable, nous avons cependant reconnu que tout oxyde  $M^2O$  possède, à l'état de liberté, l'atome  $El$  qui le complète; tout acide simple a son atome d'éthérile et nous aurions dû en conclure qu'il en était de même pour le soufre, le phosphore et l'arsenic, libres, qui sont des acides par l'électrile.

Ceci posé, la production du calorique dans la formation des sulfures, des phosphures et des arséniures s'explique facilement; pour un sulfure, nous trouvons l'équation suivante:



C'est donc un atome de calorique qui se produit par la formation d'un équivalent de protosulfure et deux atomes pour le deutrosulfure. Il en est de même pour les phosphures et les arséniures, ainsi que pour les métaux acidifiables qui forment des combinaisons directes avec les métaux basiques.

Pour calculer les unités de chaleur d'un gramme de soufre, de phos-

phore ou d'arsenic, s'unissant directement aux métaux, il faut multiplier par mille la chaleur atomique de combustion, soit 430, et diviser le nombre 430,000 par le poids atomique du corps.

On trouve ainsi :

1 gramme de soufre, 2,150 unités de chaleur.

1 gramme de phosphore, 2,150.

1 gramme d'arsenic, 917.

En reportant aux métaux la quantité de chaleur produite par la formation des sulfures, des phosphures et des arséniures du premier degré, on trouve pour chaque métal un chiffre unique d'unités de chaleur : zinc, 1057 ; fer, 1,228 ; plomb, 332, etc. Ce sont les mêmes nombres que dans la transformation des métaux en protoxydes, protochlorures, etc.

MM. Favre et Sylbermann donnent pour la sulfuration des métaux des quantités de chaleur infiniment moindres que dans l'oxydation et dans la chloruration, mais comme ils opèrent par double décomposition, ils ne peuvent obtenir la même chaleur que par la combinaison des éléments libres ; par exemple, l'atome de soufre  $S^{E^1}$  Et, ayant perdu Et dans sa combinaison première avec l'hydrogène ne peut produire la même somme de calorique lorsqu'il s'unit ensuite par double décomposition ; d'une autre part le protoxyde qu'ils introduisent dans l'acide sulfhydrique est un corps déjà à demi brûlé qui ne fait qu'échanger un atome d'oxygène contre un atome de soufre sans qu'il y ait une production nécessaire de calorique.

Les nombres qu'ils obtiennent par le calcul de leurs expériences ne peuvent donc être opposés à ceux qui sont indiqués par la théorie générale de la combustion.

#### CALORIQUE PRODUIT PAR L'UNION DES OXYDES AUX ACIDES, OU COMBUSTION COMPLÉMENTAIRE.

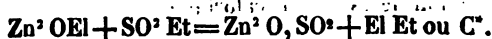
La première combustion des corps combustibles par les corps comburants étant le plus souvent incomplète, il en résulte, ainsi que nous l'avons dit, des composés dans lesquels l'un des éléments est resté dominant, et comme les combinaisons chimiques ont lieu en rapports simples d'atomes, le corps prédominant est toujours représenté par

deux atomes contre un, ou encore pour les oxydes par quatre atomes contre trois. C'est ainsi qu'il peut se former, par la prédominance des corps oxiques comburants, dans la combustion des métalloïdes, six classes d'acides que nous nommons oxacides, fluoracides, chloracides, bromacides, iodacides et azotacides, et dans la combustion des métaux par le gaz oxygène des protoxydes et des sesqui-oxydes basiques, qui constituent des corps combustibles quand les premiers représentent des corps comburants.

En raison de cette constitution, les acides et les oxydes comme les autres composés du même ordre, possèdent des affinités qui les amènent, dans les conditions convenables, à la neutralité par l'union chimique que nous nommons la seconde combustion; en effet, les produits de ces unions complémentaires sont ordinairement des sels et du calorique. Pour connaître théoriquement les quantités de calorique qui se forment dans ces unions, il faut représenter les composés oxiques et basiques qui s'unissent, par leurs formules électro-chimiques, mettre en regard les formules des produits pondérables, et la différence, en éléments impondérables éliminés, indique la somme de chaleur produite. En prenant pour exemple la combinaison de l'acide carbonique à la chaux, nous trouvons l'équivalence suivante :



Pour le sulfite de zinc formé par la combinaison de l'acide sulfureux au protoxyde de zinc :



Dans les combinaisons des protoxydes métalliques aux acides il y a donc, par l'union de Et Et, production d'un atome de calorique pour chaque atome de protoxyde, et si nous représentons ce calorique par 430 unités en multipliant ce nombre par mille et divisant par le poids atomique de l'oxyde, nous obtiendrons les unités de chaleur de combustion d'un gramme de protoxyde par sa combinaison avec un acide.

Nous trouvons ainsi que l'oxyde de calcium en se combinant aux différents acides simples doit donner 1,228 unités de chaleur par équivalent; l'oxyde de zinc 848,79; le protoxyde de fer 955; l'oxyde de magnésium 1,666, etc.

La combinaison des sesqui-oxydes aux différents acides, donne né-

cessairement une quantité moins forte de calorique : le sesqui-oxyde de fer  $\text{Fe}^{\text{I}} \text{O}^{\text{I}} \text{El}$ , doit donner par la combinaison de El à l'équivalent d'éthérile de l'acide un seul atome de calorique représenté par 430 unités ; c'est alors 527,5 unités par gramme d'oxyde. Le sesqui-oxyde d'aluminium donne dans les mêmes conditions 669,8 unités.

Le sous-oxyde d'argent,  $\text{Ag}^{\text{I}} \text{OEl}$ , donne 296 unités de chaleur ; l'oxyde de potassium,  $\text{K}^{\text{I}} \text{OEl}$ , 728,8 unités ; l'oxyde de sodium,  $\text{Na}^{\text{I}} \text{OEl}$ , 1,110,54 unités.

La méthode expérimentale suivie par la plupart des physiciens pour déterminer le calorique développé dans la combinaison des oxydes aux acides, qui consiste à dissoudre préalablement les acides et les bases solubles dans une certaine quantité d'eau, en laissant revenir les dissolutions à la température ambiante, pour les mêler ensuite et observer le dégagement de chaleur, ne donne pas des calories aussi élevées que celles qui nous sont indiquées par le calcul. Cette différence provient évidemment de ce que le calorique, qui s'est produit par la dilution des acides et des oxydes, étant le produit d'une première combinaison de ces corps avec l'eau, diminue d'autant la chaleur totale produite par la combinaison définitive. La réunion des solutions acides et alcalines doit opérer alors autant par double décomposition que par union directe des corps comburants et combustibles. Aucun chimiste n'ignore, en effet, qu'en présence d'un acide puissant, l'eau perd sa neutralité et jouant le rôle de base, forme une véritable union chimique, et qu'il se produit une combinaison en sens inverse par la dissolution des alcalis et des oxydes dans l'eau. M. Baudrimont a même tenté de modifier la nomenclature chimique pour faire comprendre ces unions, en nommant les acides combinés à l'eau, tels que les acides sulfurique et azotique, sulfate hydrique, azotate hydrique, etc. Or, la double décomposition qui s'opère entre des corps qui ont subi la combustion ne donne pas de calorique, et celui qu'on obtient par la réunion des solutions, ne doit être que le produit du complément de la combustion.

M. Andrews, en opérant les combinaisons sur des quantités équivalentes des différents acides et oxydes, est arrivé à établir des lois. Nous citerons les deux premières qui se rapportent à la question qui nous occupe.

*Loi des acides.* — Un équivalent des divers acides, combiné avec

la même base, produit à peu près la même quantité de chaleur.

*Loi des bases.* — Un équivalent des différentes bases, combiné avec le même acide, produit des quantités de chaleur différentes.

La première de ces lois s'accorde avec notre théorie. Quant à la seconde il faudrait, selon nous, la changer et dire : un équivalent des différents oxydes donne la même chaleur en se combinant aux acides, quand ces oxydes sont tous du même degré et au même état.

Les propres expériences de M. Andrews viennent à l'appui de ce changement de rédaction, car ses nombres exprimant la quantité relative de calorique pour les quatre oxydes solubles qu'il a expérimentés sont presque les mêmes :

Chaux 3,94.

Baryte 3,75.

Potasse 3,62.

Soude 3,60.

Les oxydes insolubles lui ont donné, en général, des quantités moindres de calorique libre, et c'est sur cette différence qu'il appuie sa deuxième loi ; mais il reconnaît lui-même que les bases insolubles doivent absorber de la chaleur au moment où elles se dissolvent sous l'influence de l'acide.

---

En résumé la théorie chimique générale, que nous venons d'appliquer, rend suffisamment compte des conditions de la formation du calorique et de la quantité qui s'en produit suivant la nature des combinaisons. Ce premier pas, fait dans une voie nouvelle, laisse nécessairement beaucoup à faire encore ; mais enfin, on peut désormais en s'aidant des véritables formules des corps comburants et combustibles, aborder dans son entier le phénomène chimique par excellence de la combustion, formuler tous ses éléments, en suivre les combinaisons pondérables et impondérables, et en montrer les résultats dans une simple équivalence.

THÉORIE DE LA PRODUCTION DU CALORIQUE PAR LES ACTIONS  
MÉCANIQUES.

Si nous abordons dans ce traité l'étude du calorique créé par les actions mécaniques, c'est que nous prétendons démontrer que par la pression, la percussion et le frottement des corps, il y a le développement d'une action chimique entre les éléments du calorique qui sont en présence. Nous nous plaçons, il est vrai, à un point de vue entièrement nouveau en raisonnant ainsi ; mais c'est la conséquence des principes que nous avons admis précédemment après les avoir discutés. Dans cet examen, nous nous bornerons d'ailleurs au simple énoncé des expériences, et nous conclurons par l'exposé de notre théorie.

Parmi les actions mécaniques qui produisent du calorique, on distingue la pression, la percussion et le frottement.

La pression n'est employée que sur les gaz ; ces corps éminemment compressibles étant réduits à de moindres volumes dégagent de la chaleur. Cependant les recherches entreprises jusqu'ici sur ce phénomène n'ont pas démontré qu'un rapport constant fût établi entre les pressions et les quantités de chaleur produites ; il semble même que le calorique des gaz permanents n'apparaît réellement que dans les pressions rapides comme dans le briquet à air.

Dans le briquet à air , ordinairement formé d'un tube épais en cristal, et d'un piston, l'air qu'on réduit subitement au cinquième de son volume dégage assez de chaleur pour devenir lumineux et enflammer un morceau d'amadou fixé à l'extrémité inférieure du piston, lorsqu'on le retire rapidement du tube. Le gaz chlore et les gaz qui contiennent de l'oxygène jouissent également de cette propriété ; les autres s'échauffent par la même compression, mais sans donner de lumière et sans enflammer l'amadou.

La percussion des corps solides amène, comme tout le monde le sait, une production de calorique ; la pulvérisation d'une substance ligneuse sèche dans un mortier, l'écroutissage d'un métal sur l'enclume, l'action de la hache ou de la scie sur un bois dur, etc., sont autant d'actions qui développent de la chaleur. Lorsqu'on lime un alliage d'une partie de fer sur deux d'antimoine, il en jaillit de vives étincelles,



qui démontrent que les parcelles détachées sont portées jusqu'à rouge vif ; le choc d'un caillou par un morceau d'acier donne aussi de vives étincelles qui sont les parties incandescentes des corps choqués.

Quant aux liquides, en général, ils ne changent pas de température par la percussion.

Le frottement des corps solides les uns contre les autres donne lieu au développement de quantités considérables de calorique, sans doute parce que cette action est continue ; ainsi une roue qui tourne sur son essieu privé de corps gras s'enflamme en peu de temps si le mouvement est vif ; les meules des moulins sont sujettes à s'échauffer jusqu'à cuire et agglomérer les farines qui les traversent.

Le forage des canons est surtout une opération qui démontre la puissance du frottement pour le développement de la chaleur ; M. de Rumfort qui en a fait une étude particulière, depuis longtemps citée, a reconnu que l'action nécessaire pour détacher 443 grammes de métal en tournures avait élevé la température de 55 kilogrammes de bronze de 70 degrés.

MM. Beaumont et Mayer ont construit en 1855 un appareil connu sous le nom de thermogène qui donne, par le frottement d'un arbre conique en fer dans une gaine, une chaleur capable de produire de la vapeur d'eau dont la tension peut s'élever jusqu'à 4 à 5 atmosphères. Un appareil plus petit donne encore par 10 à 12 minutes douze litres d'eau en ébullition.

Enfin, en frottant vivement deux morceaux de glace l'un contre l'autre, à une température de quelques degrés au-dessous de zéro, on peut voir qu'il se produit assez de chaleur pour liquéfier la glace à sa surface.

Ces exemples des effets de pression, de percussion et de frottement suffisent pour démontrer la puissance des effets mécaniques pour le développement de la chaleur, car nous n'avons à examiner ici cette production que pour rechercher la théorie de la formation du calorique dans ces conditions.

Les explications que les physiciens ont données de ce phénomène n'ont jeté qu'une faible lumière sur la question. M. de Rumfort a constaté cependant que dans le forage des canons les écailles de métal détachées du bloc avec production de chaleur n'étaient ni altérées, ni changées dans leurs chaleurs latentes et spécifiques. Il reconnut éga-

lement que le calorique se produisait aussi bien quand l'air était exclu de la cavité où fonctionnait le foret. Il fut ainsi conduit à supposer que les vibrations imprimées aux molécules du métal étaient, sinon la seule, du moins la principale cause du dégagement de calorique.

Les physiciens qui admettent que les atomes, même dans les corps solides, possèdent une rotation continuelle et qui prétendent que le calorique est dû à l'accélération de cette rotation ne disent rien de plus, car la théorie consisterait à démontrer comment la vibration et le rotation engendrent de la chaleur.

Le problème de la production du calorique par les actions mécaniques reste donc entier; il est même déclaré insoluble dans l'état actuel de la science, et si nous essayons ici de le résoudre, ce ne peut être qu'en nous aidant de nos recherches précédentes sur les propriétés chimiques des corps simples impondérables. La démonstration que nous avons faite d'une atmosphère impondérable s'étendant bien au delà de l'atmosphère pondérable de la terre et pénétrant tous les corps terrestres, nous conduit en effet à l'explication du phénomène et nous en donne une solution générale, c'est-à-dire applicable également aux gaz permanents et aux corps solides.

Cette théorie peut être établie ainsi : le fluide neutre éthéré constituant cette atmosphère, et pénétrant les corps, étant formé par les fluides éthérile et électrile non condensés, est amené par la compression et la percussion des corps qui le contiennent à l'union plus complète qui donne le calorique et la lumière. Le défaut de condensation de ces éléments au moment de leur réunion en avait fait du fluide éther et l'action mécanique qui les comprime les combine plus intimement.

C'est donc bien à une union chimique qu'on doit, selon nous, la production du calorique dans les actions mécaniques exercées sur les corps solides et les gaz. Quant au calorique dégagé par la compression des vapeurs, ou gaz des corps composés, il faut évidemment en attribuer la production à une autre cause qu'à l'union chimique des éléments du fluide éther; le calorique combiné aux corps composés qui constituent ces gaz est tout simplement mis en liberté, tandis que le corps pondérable est liquéfié ou solidifié.

Dans le frottement exercé sur les corps solides, il faut distinguer l'action sur le fluide éther contenu dans les corps, de celle qui s'exerce sur le fluide éther ambiant qui se trouve interposé entre le corps frot-

tant et le corps frotté. Dans notre opinion, c'est même au fluide atmosphérique qu'on doit attribuer la presque totalité du calorique obtenu par frictions, car le développement de l'électricité statique par frottement est une action du même genre ; ainsi, dans le frottement d'un tube en verre par un morceau de drap, le verre n'est pas plus altéré que le drap, et cependant les deux électricités apparaissent (p. 203) ; c'est l'effet de la décomposition du fluide éther en ses deux éléments. Dans les frictions plus rudes des corps solides les uns contre les autres, le fluide éther interposé n'est pas décomposé en ses deux éléments, mais il est condensé et transformé en calorique.

Dans l'écroutissage d'un métal au marteau, ou sa réduction en limailles ou en copeaux par la lime et par le tour, l'action, au contraire, doit s'exercer principalement sur le fluide renfermé dans le métal ; c'est alors l'ébranlement et la pression des molécules entre lesquelles il se trouve renfermé qui opèrent sa transformation en chaleur.

Cette théorie de la formation du calorique par les actions mécaniques n'est point isolée, elle se lie au contraire intimement : 1° à la théorie de la combustion, 2° à la théorie de la pile, 3° à la théorie de la production des électricités statiques, 4° à la théorie des électricités par influence, et cet enchaînement de faits analogues devient pour nous une excellente preuve de sa réalité. Le fluide éther sur lequel nous basons nos explications est d'ailleurs d'une existence incontestable, puisque nous pouvons le préparer dans nos laboratoires et démontrer sa formation dans les actions électriques naturelles.

#### LUMIÈRE.

##### Symbole L\*.

L'histoire chimique de la lumière ne peut être faite qu'en étudiant longtemps sa nature, son origine, sa composition, ses propriétés et son action sur les autres corps. Nous ne prétendons en donner ici qu'une bien faible ébauche.

Deux hypothèses ont été faites sur la nature de la lumière ; l'une est due à Descartes et suppose l'existence d'une matière subtile, répandue dans tout l'univers, qui pénètre les corps et les traverse avec la plus grande facilité ; ce fluide a reçu le nom d'éther. Les partisans

de cette hypothèse, parmi lesquels on compte des hommes d'un grand mérite, considèrent la lumière comme le résultat d'un certain inouvement de vibration du corps lumineux qui se communique à l'éther, ainsi que les vibrations sonores se communiquent à l'air.

Cette théorie, dite des vibrations ou des ondulations, explique d'une manière satisfaisante la propagation de la lumière, la réflexion à la surface de certains corps, et la réfraction en passant à travers d'autres. Mais on ne conçoit pas comment la vibration de l'éther produirait une action chimique sur certains corps. En l'étendant à la manifestation de la chaleur et des deux électricités, son insuffisance devient encore plus manifeste, puisque ces corps peuvent prendre l'état de repos et entrer dans des combinaisons.

Une autre objection, c'est que, si la lumière était une vibration de l'éther, qui remplit tous les espaces, elle devrait se propager dans tous les sens et autour de tous les obstacles par des ondes lumineuses secondaires, comme se propagent les vibrations sonores dans l'air; en sorte qu'il ne devrait jamais se former d'ombre derrière un corps opaque, et qu'un tel corps, placé devant notre œil, ne devrait pas arrêter notre vue.

Newton, l'auteur de la seconde hypothèse, a considéré la lumière comme un fluide éminemment subtil, émané du foyer lumineux et lancé dans l'espace avec une grande vitesse; ce fluide, dont les molécules se succèdent sans interruption, a la propriété de traverser certains corps, que pour cela on nomme corps diaphanes; il est, au contraire, réfléchi à la surface des corps opaques et brillants, de la même manière qu'un corps solide élastique, en faisant l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence. Les corps de couleurs ternes ont la propriété d'absorber une grande partie des rayons; enfin ce fluide est susceptible d'agir chimiquement sur divers corps.

Cette théorie, dite de l'émission, n'est pas complète, car elle n'apprend rien sur la nature de la lumière, mais elle est l'expression des faits observés, et nulle objection sérieuse ne peut lui être faite. On a dit cependant qu'il était absurde de supposer que les astres pussent toujours émettre de la lumière sans s'amoindrir, si cette lumière était une substance; mais il est permis de croire que le soleil et les étoiles sont des masses énormes de corps combustibles, brûlant au milieu de corps comburants, et que le temps qu'ils mettront à brûler est seule-

ment très-long. Ne voyons-nous pas que certaines étoiles s'éteignent ? La terre elle-même n'est-elle pas un soleil éteint ? sa chaleur centrale et les corps brûlés qui constituent son enveloppe extérieure peuvent le faire penser.

Entre ces deux théories, notre choix n'est pas douteux. Descartes suppose d'abord l'éther et ensuite la vibration : sa théorie est donc fondée sur deux suppositions. Si l'on objecte que les physiciens ont découvert que la lumière se propageait en ondulant, nous répondrons que c'est le fluide subtil de Newton qu'ils ont observé, et ce que nous avons à dire, touchant les propriétés chimiques de la lumière, en donnera la preuve.

La lumière la plus pure et la plus puissante nous vient du soleil ; c'est elle qui vivifie la nature entière.

La réunion des deux électricités à l'état de tension produit aussi une vive lumière, dite lumière électrique, que nous avons déjà signalée en traitant du calorique produit par la réunion des deux courants de la pile.

Enfin la lumière se produit dans le phénomène ordinaire de la combustion, comme nous le voyons dans les foyers, dans les lampes et dans les phares.

La lumière est évidemment formée des mêmes éléments que le calorique, c'est-à-dire d'éthérile et d'électrile ; et comme le calorique se transforme en lumière par une simple accumulation, nous devons en conclure que ces éléments sont encore unis dans les mêmes proportions.

Faut-il en conclure que le calorique et la lumière sont une seule et même chose ? Non, certainement, car ces composés impondérables jouissent, comme on le sait, de propriétés bien différentes ; l'un échauffe, tandis que l'autre éclaire ; mais il faut chercher quelles sont les lois particulières qui président aux unions des corps impondérables entre eux. En effet, les études que nous avons faites sur l'union de l'éthérile à l'électrile, entre les deux pôles de la pile, nous ont démontré que trois produits peuvent s'obtenir sans que le rapport de quantité soit changé entre les deux éléments qui s'unissent. Ce qui fait varier le produit, c'est le degré de condensation de ces deux corps éminemment élastiques, au moment de leur rencontre.

Les mêmes courants qui, sur des fils fins, donnent de la lumière, doivent donner seulement du calorique avec un fil moyen, et du fluide neutre éthéré avec un fil plus gros et plus long.

Le composé Et El, que nous nommons fluide neutre éthéré, ou fluide éther, est évidemment le moins actif et le moins pénétrant de ces trois composés. Vient ensuite le calorique C\*, qui, plus condensé, pénètre les corps et se combine de manière à faire reconnaître sa présence, soit par la sensation qu'il produit sur nos organes, soit par l'augmentation de volume et de température qu'il détermine. Il peut déjà, par son élasticité, participer aux propriétés de la lumière en rayonnant, sans toutefois devenir visible. Enfin la lumière, que nous représenterons par L\*, doit être le composé le plus condensé, et par cela même doué de cette élasticité puissante qui le fait rayonner de son foyer de production avec une extrême vitesse et se réfléchir sur les corps polis.

Cette propriété de la lumière, de s'élancer du foyer de production avec une vitesse extrême, que l'on sait être de 57,000 lieues par seconde, se conçoit difficilement; cependant en considérant que la lumière est formée de corps élastiques fortement condensés, et qu'elle jouit elle-même d'une grande élasticité, on comprend sa force d'expansion au moment de sa formation. On sait d'ailleurs que rien ne l'arrête dans sa marche rapide, tant qu'elle ne rencontre que des atmosphères diaphanes ou les espaces qui séparent les globes. Elle n'est arrêtée ou déviée de sa route que par les corps opaques.

La lumière que nous produisons par la combustion est toujours faible et mêlée de calorique rayonnant; mais celle qui nous vient du soleil doit être pure, car il se produit d'autant plus de lumière que la source est puissante. Beaucoup de physiciens ne voient cependant dans la chaleur des rayons du soleil que l'effet du calorique rayonnant qui accompagne la lumière, mais ils sont forcés de reconnaître que ce calorique se comporte autrement que celui d'une lampe, puisqu'on ne l'arrête pas sans diminuer la quantité de lumière, et plusieurs avouent qu'il y a identité parfaite entre ce calorique rayonnant et la lumière. Or, si l'on reconnaît son identité, pourquoi ne pas l'appeler lumière et reconnaître que celle-ci, lorsqu'elle s'arrête et se fixe, se transforme en calorique. Cette manière de voir n'est point une simple théorie, mais l'expression des faits.

Nous rappellerons ici l'examen que fait Berzélius de cette transformation de la lumière solaire en chaleur, et nous répondrons ensuite aux objections des physiciens, qu'il reproduit; il expose d'ailleurs les faits avec une grande clarté dans les lignes suivantes :

« Notre globe reçoit du soleil la majeure partie de sa chaleur, sans que nous puissions nous rendre exactement compte de ce fait. Supposons que la lumière solaire tombe sur un miroir plan d'argent, bien poli, librement suspendu par des fils de fer, et muni d'un thermomètre qui indique les variations de température. Si la surface du miroir est parfaitement polie, sa température ne s'élèvera pas au-dessus de celle de l'air ambiant. Les rayons du soleil qui frappent le miroir ne conservent pas leur direction, ils en sont réfléchis d'après les lois connues. Mais, dès que l'on couvre la surface du miroir d'une couche très-mince de noir de fumée, la lumière solaire n'est plus réfléchie, elle disparaît entièrement, tandis que le miroir devient chaud, même brûlant, quand l'air est transparent et le soleil très-élevé au-dessus de l'horizon; il s'échaufferait davantage encore si l'air environnant n'enlevait la majeure partie de la chaleur. Qu'est-ce qui s'est passé dans ce cas? Qu'est devenue la lumière? D'où vient la chaleur? Nous ne saurions répondre à ces questions avec parfaite sécurité. De prime abord on serait tenté de croire que la lumière, dont la marche a été interrompue, a passé à l'état de chaleur; mais plusieurs circonstances s'opposent à cette manière de voir. Quand la lumière solaire traverse un milieu qui s'oppose au passage du calorique rayonnant, comme par exemple l'eau placée entre deux plaques minces de verre, la surface métallique noircie ne s'échauffe plus, quoique la plus grande partie des rayons lumineux traverse ce milieu et disparaisse sur le miroir. A la vérité, nous ne saurions dire ce que devient la lumière en disparaissant ainsi. »

Berzélius, on le voit, croirait à la transformation de la lumière en calorique, si la lumière qui traverse un vase contenant de l'eau échauffait encore le miroir noirci : c'est là son objection capitale; mais cette objection n'est pas d'une bien grande solidité. Nous avons répété vingt fois l'expérience avec un écran formé de deux lames de verre, contenant une forte couche d'eau, et la lumière solaire, qui traversait cet écran, recueillie sur la boule noircie d'un thermomètre, nous a donné constamment du calorique en forte quantité, qui s'ajoutait au calorique ambiant.

Les deux expériences suivantes ont surtout donné des résultats qui paraissent concluants.

Je suspendis un fort thermomètre au mercure, dont le réservoir

était enfumé à la lampe, dans une petite caisse ouverte et placée verticalement en face du soleil ; le côté ouvert de cette caisse étant fermé par un carton ayant une ouverture ronde vis-à-vis la boule du thermomètre, je plaçai d'abord contre cette ouverture un petit carton arrêtant parfaitement les rayons du soleil, et lorsque le thermomètre fut fixé, j'observai qu'il marquait 20°. Je remplaçai alors l'écran en carton par un autre écran de 15 millimètres d'épaisseur, formé de deux lames de verre assemblées par un cercle bien luté et renfermant de l'eau distillée. Le soleil ne pouvait arriver dans la caisse qu'en traversant l'eau et les deux lames de verre, et cependant en huit minutes le thermomètre monta à 30° : c'était 10° d'augmentation. Je substituai alors l'écran de carton à l'écran d'eau, et le thermomètre en très-peu de temps redescendit à 20°. C'était le 15 octobre 1857, à une heure; et jusqu'à deux heures, chaque fois que je remplaçai l'écran d'eau, j'obtins la même élévation de température.

C'est alors que je songeai à poser une loupe sur l'écran d'eau que je tenais à la main, et à diriger les rayons du soleil rassemblés au foyer sur les corps environnants. L'eau ne transmettant pas le calorique rayonnant, je devais, comme dans la première expérience, juger de l'effet calorifique de la lumière pure. Cet effet fut manifeste ; en une minute je charbonnai le bois blanc de la caisse en plusieurs endroits, et des allumettes furent enflammées.

Le 16, je répétai les mêmes expériences ; le soleil était plus ardent, le thermomètre noirci se fixait sous l'écran de carton à 26,5°. Avec l'écran d'eau de 15 millimètres, il monta à 40°. Après avoir ramené le thermomètre à 26,5° en l'isolant, je remplaçai cet écran d'eau par un autre de 32 millimètres d'épaisseur, et en huit minutes la température indiquée fut encore de 40°.

Avec la loupe appliquée sur l'écran d'eau, de 32 millimètres, j'obtins aussi l'inflammation du soufre et de l'amadou, et la carbonisation du bois.

On voit que l'objection des physiciens, opérant avec la substance la plus capable d'arrêter le calorique, ne démontre nullement que la lumière ne se transforme point en calorique sur les corps opaques où elle est arrêtée.

Quant aux autres substances diaphanes capables d'arrêter la chaleur, et le nombre en est grand, puisque le sel gemme est le seul corps



qui n'en absorbe au passage aucune partie sensible, ils sont tous incapables d'empêcher l'effet calorifique de la lumière solaire sur les corps non réfléchissants. Si l'on emploie une suite d'écrans dans lesquels se trouvent des corps colorés, on arrête en effet du calorique, mais c'est évidemment par la décomposition d'une partie de la lumière. M. Pouillet cite le verre vert et l'alun en plaques suffisamment épaisses; dans ce cas, le verre vert doit décomposer une forte partie de la lumière en calorique rayonnant dont l'alun s'empare, tandis qu'il n'y a que la partie de la lumière la plus subtile et la moins décomposable qui traverse, et par sa vivacité fait croire à la transmission de la presque totalité de la lumière. En effet, certaines parties de la lumière paraissent beaucoup plus difficiles à décomposer que d'autres, et ce sont les parties les plus éclairantes et les plus subtiles. Nous ne pouvons donc pas nous étonner de ne pouvoir les transformer en calorique par nos moyens ordinaires.

On prétend aussi démontrer la présence du calorique rayonnant tout formé dans les rayons du soleil, en recevant ceux-ci sur un verre noir ou sur du cristal de roche enfumé; la lumière, dans ce cas, est, dit-on, absorbée et détruite, tandis que le calorique passe en proportion bien sensible. Le calorique passe, donc il existe?

Ce phénomène nous paraît pouvoir être expliqué d'une manière plus plausible; nous disons : sur le cristal enfumé, comme sur les verres noirs, la lumière absorbée est transformée en calorique rayonnant qui achève de traverser ces substances et se manifeste sur les corps qu'il rencontre à sa sortie.

Nous prouvons la justesse de cette théorie en interposant un écran d'eau entre le verre noir et la boule enfumée du thermomètre, et constatant que celui-ci ne varie pas sensiblement, tandis que dans les expériences citées plus haut, la même lumière, sans interposition du verre noir, le faisait monter de 10 à 20°. Dans le premier cas, c'était donc la lumière qui donnait le calorique en se décomposant sur le thermomètre noirci à la sortie de l'eau, et ici c'est simplement du calorique rayonnant formé par la décomposition de la lumière sur le cristal de roche enfumé, ou les verres noirs.

Quelques physiciens admettent que les rayons lumineux sont mélangés de rayons chimiques qui n'ont de visible que leur action; selon nous, rien n'appuie cette supposition; car pour concevoir l'action chi-

mique de la lumière et du calorique, il nous suffit de savoir que ce sont des composés formés par l'union de l'éthérile à l'électrile dans deux conditions ; on conçoit alors ce que peut devenir la lumière quand elle est absorbée et comment ses éléments peuvent agir chimiquement sur les autres corps, quand ils ne sont pas dans les conditions à être totalement transformés en calorique.

#### ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE.

L'action chimique de la lumière, sur un grand nombre de corps, est manifeste. Scheele, Wollaston, Ritter et plusieurs physiciens modernes en ont fait l'objet de longues et savantes recherches.

La lumière solaire étant la plus abondante et la plus active, a été surtout étudiée dans son action. Nous signalerons ses principaux effets, qui diffèrent suivant les corps qui la reçoivent.

Parmi les corps composés qui peuvent être détruits ou modifiés, et leurs éléments mis en liberté, lorsqu'ils sont exposés aux rayons solaires, nous citerons les suivants :

*Chlorure d'argent*,  $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Cl}^{\text{I}}$ . Ce sel passe du blanc éclatant à la couleur noire fauve ; un atome de chlore est mis en liberté. La lumière a dû se décomposer en ses deux éléments, son éthérile se combinant à Cl pour former le gaz chlore et son électrile à l'argent en prenant la place de Cl dans le composé.

*Bromure d'argent*,  $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Br}^{\text{I}}$ . Ce sel doit être préparé par voie de double décomposition ; il est alors très-promptement modifié en perdant un atome de brome. L'éthérile de la lumière se combine au brome, l'électrile à l'argent.

*Iodure d'argent*,  $\text{Ag}^{\text{I}} \text{I}^{\text{I}}$ . Ce composé, obtenu par double décomposition, est jaunâtre, peu impressionnable s'il est pur ; mais il le devient lorsqu'il est mélangé de nitrate d'argent. L'iodure d'argent qui se forme sur une plaque d'argent exposée à la vapeur d'iode est très-sensible à la lumière, il se colore rapidement en perdant un atome d'iode. C'est la substance sensible découverte par Daguerre et employée pour la fixation des images dans la chambre noire.

*Sels d'or*. Soumis à l'action des rayons solaires, ces composés sont réduits comme les sels d'argent, mais avec moins de facilité.

*Sels de platine*. Quelques-uns sont aussi décomposés par la lumière.

*Sels de fer.* Dans certains cas la lumière opère leur réduction.

*Protoxyde de chlore et acide chloreux.* L'un et l'autre sont décomposés par la lumière.

*Acide azotique,  $\text{Az H}^3, \text{O}^5$ .* La lumière solaire le transforme en acide azoteux et gaz oxygène.

Les rayons solaires, dirigés sur les corps comburants et combustibles mélangés, peuvent produire des combinaisons avec combustion. Nous citons les suivantes:

*Gaz chlore et gaz hydrogène,  $\text{Cl}^1 \text{Et}, \text{H El}$ .* Ces deux gaz mélangés ne se combinent pas dans l'obscurité, mais, exposés à la lumière directe du soleil, ils détonent et donnent de l'acide chlorhydrique et du calorique, représentés par  $\text{Cl}^1 \text{H} + \text{C}^*$ . La spontanéité de la combinaison doit faire croire que la lumière dans ce cas décide l'union sans y participer; les deux gaz possédant d'ailleurs tous les éléments de la combustion, n'ont besoin que d'une excitation pour rompre la neutralité du gaz hydrogène.

*Gaz chlore et hydrogène protocarboné,  $\text{C}^1 \text{H}^4$ .* L'hydrogène protocarboné, ou gaz des marais, mêlé avec trois fois son volume de gaz chlore, détone violemment, même à la lumière diffuse. Il se forme, en produits pondérables, de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon.

*Gaz chlore et gaz oléfiant,  $\text{C}^4 \text{H}^4$ .* Sous l'action de la lumière ces deux gaz mélangés en volumes égaux se combinent rapidement sans détonation, et il se forme un composé nommé *liqueur des Hollandais*, dont la formule est  $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{Cl}^4$ .

*Chlore et acide acétique.* Réaction nulle dans l'obscurité; à la lumière solaire, action très-vive et formation d'acide chloracétique.

La lumière solaire peut encore modifier la constitution de certains corps sans les changer de nature.

*Résine de gaïac.* La solution alcoolique de cette résine colore le papier en jaune, et sous l'action des rayons solaires elle passe au vert et ensuite au bleu.

Cette propriété a été mise à profit par Nicéphore Niepce et par M. Niepce de Saint-Victor pour la fixation des images dans la chambre noire sur le papier et la gravure héliographique.

*Phosphore.* Ce corps, d'un blanc jaunâtre, exposé dans l'eau à l'action de la lumière, devient rouge et ses propriétés sont modifiées. Cette

coloration du phosphore se produit également par l'action du soleil dans le vide barométrique, et cela prouve qu'elle n'est pas l'effet de sa combinaison avec les corps pondérables voisins, mais bien avec les éléments de la lumière.

#### FLUIDE NEUTRE ÉTHÉRÉ, Et Et,

##### Qu fluide éther.

Nous terminons l'histoire des corps composés impondérables, en rappelant que les notions que nous possédons sur le fluide neutre éthéré ~~ont~~ été exposées dans un chapitre spécial, pages 197 à 202. Nous avons également démontré son rôle dans la production des électricités statiques, pages 202 à 235, ainsi que dans la production de la chaleur par les actions mécaniques.

Nous rappellerons encore, dans un chapitre prochain, sur la composition de l'air, les actions qui dénotent une atmosphère de fluide éther, doublant l'atmosphère pondérable de la terre.

La formule Et Et nous paraît pouvoir s'appliquer à ce corps, puisque nous avons représenté par C' l'atome de calorique et par L' l'atome de lumière. Nous avons expliqué, à l'article lumière, les conditions dans lesquelles les fluides éthérée et électrique forment ces trois composés impondérables.

#### 2<sup>e</sup> CLASSE.

##### CORPS MIXTES COMBURANTS <sup>1</sup>.

Les corps mixtes comburants sont formés par l'union des corps simples oxiques à l'éthérée. Ils sont au nombre de six, comme les corps simples qui leur donnent naissance, et jusqu'à ce jour les chimistes les ont considérés comme de véritables corps élémentaires.

Nous avons fait l'histoire de chaque corps mixte comburant en traitant du corps simple qui le produit, et nous rappellerons seulement ici leurs noms et leurs formules pour le besoin de la classification, en indiquant les articles qui les concernent.

<sup>1</sup> Nous appelons corps mixte la combinaison d'un élément pondérable et d'un élément impondérable de genre différent.

Gaz oxygène,	O Et.	pages	248.
Gaz fluor,	Fl <sup>2</sup> Et.	—	254.
Gaz chlore,	Cl <sup>2</sup> Et.	—	255.
Brome,	Br <sup>2</sup> Et.	—	257.
Iode,	I <sup>2</sup> Et.	—	258.
Gaz azote,	Az Et.	—	259.

Le gaz oxygène et le gaz azote, formant par leur réunion la presque totalité de l'air atmosphérique, nous allons étudier ce mélange gazeux dans lequel nous vivons, et rechercher si l'élément impondérable, auquel nous avons donné le nom de fluide neutre éthéré, n'est pas aussi un élément essentiel de l'atmosphère.

#### AIR ATMOSPHERIQUE

Et fluide neutre éthéré.

L'atmosphère terrestre dans laquelle nous vivons enveloppe la terre dans toute son étendue, et, suivant le calcul qu'on en a fait d'après la hauteur du baromètre et les lois connues de la condensation, elle possède une épaisseur d'environ 38 kilomètres.

L'air est le plus transparent de tous les corps, cependant la couleur bleue du ciel prouve qu'il absorbe une certaine portion de lumière. Il est aussi extrêmement élastique et jouit par cette raison d'une force d'expansion qui s'augmente, pour le même poids, en raison inverse de son volume.

La connaissance de la composition de l'air date de Lavoisier et de Scheele; avant eux, l'air était pris pour un corps élémentaire; toutefois, quelques chimistes avaient remarqué que l'étain chauffé au contact de l'air augmentait de poids, ainsi que le mercure; mais ils ne reconnurent pas si c'était une partie ou l'air tout entier qui entraînait en combinaison avec ces métaux.

Lavoisier reconnut le premier que l'air se compose de deux corps distincts : le gaz azote, impropre à la respiration et à la combustion, et le gaz oxygène, principe actif de l'air pour la respiration et la combustion.

Par l'oxydation du mercure dans un ballon rempli d'air, il avait obtenu la combinaison de l'oxygène et la séparation du gaz azote; il

sut ensuite dégager et recueillir le gaz oxygène en soumettant à l'action du feu l'oxyde de mercure qu'il avait formé.

Scheele, de son côté, constatait que les sulfurs alcalins absorbent une partie de l'air en laissant un résidu gazeux impropre à la respiration et à la combustion ; mais dans ces conditions il ne pouvait régénérer le gaz oxygène qu'il avait combiné, ni reproduire l'air atmosphérique par le mélange du gaz azote au gaz oxygène, comme Lavoisier avait pu le faire, en couronnant son analyse par la synthèse.

Les procédés d'analyse employés à cette époque n'étaient pas toutefois d'une exactitude bien grande, mais ils ne tarderont pas à se perfectionner. Nous allons indiquer ceux qui donnent maintenant les résultats les plus précis.

#### ANALYSE DE L'AIR.

L'analyse de l'air se fait toujours en deux opérations. La première a pour objet de déterminer l'acide carbonique et d'éliminer la vapeur d'eau ; tandis que la seconde, s'effectuant sur l'air débarrassé d'eau et d'acide carbonique, détermine la composition en gaz oxygène et en gaz azote.

Pour reconnaître la quantité d'acide carbonique et de vapeur d'eau contenus dans un poids donné d'air atmosphérique, on prend un vase cylindrique en tôle galvanisé, d'au moins cinquante litres dont on détermine exactement la capacité ; ce vase, auquel on donne le nom d'aspirateur à cause de sa fonction, doit être posé verticalement sur un trépied, et porter sur ses deux fonds, terminés en cônes, trois ouvertures : celle du bas qui porte une tubulure munie d'un robinet dans la partie moyenne, et dont le bout inférieur se courbe en se relevant de quelques centimètres, de manière à pouvoir écouler de l'eau sans laisser rentrer d'air ; la seconde et la troisième sont à la partie supérieure : L'une latérale est destinée à sceller un thermomètre plongeant jusqu'au centre du vase et dont la tige reste à l'extérieur, l'autre est placée sur le sommet du vase et peut recevoir un tube métallique recourbé à l'extérieur à angle droit, avec robinet.

Le vase étant rempli d'eau, le tube supérieur est fixé hermétiquement au moyen d'un bouchon métallique enduit de cire molle, et s'adapte avec un appareil de tubes recourbés, reliés entre eux et contenant, les uns, des fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, les

autres de la pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique. Le dernier tube communiquant librement avec l'air extérieur, il arrive que lorsqu'on ouvre le robinet inférieur du vase en tôle, l'eau s'en échappe en attirant à sa place un volume égal d'air qui n'a pu se frayer un chemin qu'en traversant l'appareil des tubes et en laissant dans ce passage sa vapeur d'eau sur l'acide sulfurique concentré et son acide carbonique sur la dissolution de potasse caustique.

Lorsque le grand vase, qu'on nomme *aspirateur*, est vide d'eau, sachant le volume d'air qui a traversé l'appareil, on en sépare les tubes qui ont été pesés avant l'expérience et on les pèse de nouveau pour avoir l'augmentation de poids des uns et des autres, et la différence indique les quantités d'acide carbonique et d'eau contenus dans le volume d'air sur lequel on a opéré.

Plusieurs procédés sont employés pour déterminer les proportions de gaz oxygène et de gaz azote qui constituent l'air atmosphérique desséché et privé d'acide carbonique. Le plus simple est fondé sur la propriété que possède le phosphore de se combiner facilement à l'oxygène sans exercer d'action sur le gaz azote.

#### ANALYSE DE L'AIR PAR LE PHOSPHORE.

On opère cette analyse en introduisant dans une cloche graduée, placée sur le mercure, un volume d'air purifié que l'on a mesuré soigneusement et faisant passer dans cet air renfermé une balle de phosphore montée sur une tige mince de platine, afin de la tenir au milieu de la colonne d'air, et on laisse l'opération marcher. En exposant la cloche aux rayons du soleil, l'action du phosphore est plus prompte. Lorsqu'on s'aperçoit que le gaz renfermé ne diminue plus de volume, on retire la balle de phosphore par le fil de platine, dont un bout sort de la cloche, et on mesure avec précision le volume du gaz restant après qu'il a pris la température de l'air ambiant; car c'est la totalité du gaz azote qui se trouvait contenu dans l'air soumis à l'expérience. La comparaison du volume du gaz azote avec le volume d'air primitif donne le volume du gaz oxygène, et l'on en déduit facilement les proportions d'azote et d'oxygène pour 100 parties d'air atmosphérique.

ANALYSE DE L'AIR PAR LE GAZ HYDROGÈNE.

L'analyse de l'air s'obtient aussi en faisant détoner son oxygène avec un excès d'hydrogène. L'opération se fait ordinairement dans l'eudiomètre à mercure, instrument souvent employé dans l'analyse des gaz et qui se compose d'un tube de verre épais, de 6 à 8 millimètres, fermé par le haut et portant une armature métallique en deux parties pour la production de l'étincelle électrique : l'une, formée d'une tige courte traversant la tête du tube, bien mastiquée et se terminant à chaque bout par une boule; l'autre, consistant en une tige, soit un fil de métal, portant à sa partie supérieure une boule et traversant par la partie inférieure un bouchon de liège conique et entaillé sur un côté. Cette tige est assez haute au-dessus du bouchon, qui se fixe sur l'ouverture du tube, pour atteindre avec sa boule à 4 ou 5 millimètres de l'armature supérieure et assez longue en dessous pour plonger dans le mercure, lequel doit être en communication avec le sol par un corps conducteur.

Pour opérer une analyse, la tige inférieure étant retirée, on emplit l'eudiomètre de mercure sur la cuve, en évitant les bulles d'air qui peuvent adhérer aux parois; d'une autre part, on mesure avec soin une quantité d'air d'environ la sixième partie de la capacité de l'eudiomètre, qu'on mélange d'une quantité égale de gaz hydrogène, et ce mélange est introduit dans le tube de l'instrument dont il occupe environ le tiers; on y replace alors la tige dont la partie supérieure doit atteindre à 4 ou 5 millimètres de la boule de l'armature supérieure. Il ne reste plus qu'à faire partir une étincelle électrique entre les deux boules pour que la combinaison s'effectue, et à cet effet on doit avoir sous la main, soit une bouteille de Leyde chargée, soit le plateau d'un électrophore préparé, qu'on approche au contact du bouton métallique supérieur.

Au moment où part l'étincelle, il se produit dans l'intérieur de l'eudiomètre une vive lueur accompagnée d'une détonation, et le mercure monte et remplace le gaz absorbé. L'hydrogène, dans ce cas, s'est combiné avec la totalité du gaz oxygène, et l'absorption qui s'est produite étant déterminée en faisant passer le résidu gazeux dans un tube gradué, on connaît le volume du gaz oxygène et par conséquent celui du gaz azote contenu dans l'air soumis à l'expérience.



Ainsi, dans le cas où l'on aurait introduit dans l'eudiomètre 100 volumes d'air mélangé de 100 parties de gaz hydrogène, ce dernier se trouvant ainsi en excès, l'étincelle électrique produira une absorption de 63 volumes, dont le tiers, c'est-à-dire 21 volumes, représente l'oxygène, puisque 2 volumes de gaz hydrogène se combinent à 1 volume de gaz oxygène pour former de l'eau. Les 100 volumes d'air atmosphérique, privés de gaz acide carbonique et de vapeur d'eau, contiennent donc 21 volumes de gaz oxygène et 79 volumes de gaz azote.

Il existe d'autres eudiomètres que nous ne ferons qu'indiquer.

L'eudiomètre de Volta, qui porte un tube gradué.

Celui de Gay-Lussac, dont la partie inférieure est munie d'une fermeture à soupape qui reste fermée au moment de la détonation et qui s'ouvre ensuite, par l'effet du vide, pour laisser rentrer l'eau.

Enfin l'eudiomètre de Mitscherlich, qui porte, près de sa base, un bouchon à l'émeri fermant le tube au moment de la détonation, et dont l'armature consiste en deux fils de platine fixés en regard l'un de l'autre dans sa partie supérieure, à une distance telle que l'étincelle puisse se produire facilement ; ces fils, très-courts, sont terminés à l'extérieur en crochets, dont l'un reçoit la chaîne métallique nécessaire à la communication avec le sol.

#### PROCÉDÉ DE MM. DUMAS ET BOUSSINGAULT.

MM. Dumas et Boussingault, pour éviter les appréciations de volumes qui sont souvent des causes d'erreurs dans l'analyse de l'air, ont imaginé un procédé particulier qui permet d'évaluer par la balance l'oxygène et l'azote. Cet appareil est formé d'un ballon vide d'air de 12 à 15 litres de capacité, qui se joint par un coude avec un tube de verre réfractaire, muni de robinets ajustés à ses deux bouts, qu'on remplit de cuivre métallique divisé, obtenu par la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, et dans lequel on peut aussi faire le vide à l'aide de la machine pneumatique. Ce ballon a été pesé avec exactitude ; il en est de même du tube ramené au vide, lequel est disposé sur un fourneau long en tôle, de manière qu'on puisse le chauffer dans toute sa longueur. Ce tube, par le côté opposé au ballon, est encore en communication : 1° avec deux tubes en U remplis de pierre ponce imbibée

d'acide sulfurique ; 2° avec deux autres tubes remplis de potasse en morceaux ; 3° avec un appareil à boules de Liébig, dont les trois boules inférieures sont remplies d'une dissolution concentrée de potasse.

L'appareil étant monté au moyen de jointures en caoutchouc et le cuivre chauffé au rouge, on ouvre d'abord le robinet qui donne accès à l'air après avoir traversé les tubes dans lesquels il s'est dépourvu de gaz acide carbonique sur la potasse et de vapeur d'eau sur l'acide sulfurique ; cet air arrive donc à l'état sec et pur sur le cuivre chauffé qui s'empare de son oxygène en se transformant en oxyde, tandis que le gaz azote reste libre ; la communication étant faite aussitôt après avec le ballon vide, ce gaz y est attiré et s'y accumule. Lorsqu'on juge que le ballon est presque rempli, on ferme les robinets. On pèse séparément le ballon et le tube pleins d'azote, on y fait le vide, puis on pèse de nouveau. La différence donne le poids du gaz azote.

L'augmentation de poids du cuivre, par son oxydation, donne la quantité de gaz oxygène.

Il résulte de l'emploi des différentes méthodes d'analyse que nous venons d'indiquer, que l'air contient en volume :

20.80 volumes de gaz oxygène.

79.20 — de gaz azote.

En poids :

23.10 de gaz oxygène.

76.90 de gaz azote.

Dans les circonstances ordinaires, l'analyse constate également dans l'air de 3 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique, et 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

Plusieurs chimistes ont également constaté dans l'atmosphère la présence de l'ammoniaque en quantité très-faible et variable.

M. Boussingault y a démontré également la présence du carbone et de l'hydrogène, probablement à l'état d'hydrogène carboné (gaz des marais).

#### CONSTITUTION RÉELLE DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE.

L'atmosphère terrestre dans laquelle nous vivons contient bien les éléments pondérables dont on constate l'existence par les procédés que

nous venons d'exposer, mais ces corps ne sont pas tels que les supposent les chimistes modernes depuis Lavoisier. Le gaz oxygène n'est pas de l'oxygène simple, le gaz azote n'est pas de l'azote simple. On doit d'ailleurs, selon nous, ajouter à l'atmosphère de corps pondérables une atmosphère impondérable formée par le fluide neutre éthéré, ou fluide éther.

Le gaz oxygène, formant l'élément le plus essentiel de l'air, est, ainsi que nous l'avons démontré, une combinaison de l'oxygène simple avec l'éthérile, atome pour atome. La formule O Et et les propriétés du corps gazeux s'accordent parfaitement avec cette composition.

1° Son état de gaz permanent résulte de la moyenne des deux états de ses éléments, l'oxygène simple, corps primitivement solide, et l'éthérile, corps impondérable éthéré.

N'étant pas formé par la combinaison du calorique à l'oxygène, ce gaz ne peut être réduit à l'état liquide ou solide par le contact des corps froids, même à l'aide d'une forte pression.

2° Mis en présence des corps combustibles, comme les métalloïdes ou les métaux combinés à l'électrile, qu'on peut se représenter par M El, un atome métallique basique et un atome d'électrile, il se produit une combustion, de laquelle naît un corps brûlé pondérable, M. O, et un atome de calorique Et El.

3° L'un de ces corps brûlés étant soumis à l'action des deux courants de la pile, on voit les éléments se séparer et l'oxygène se rendre au pôle positif, se combiner à l'éthérile, ou électricité positive, et se dégager à l'état de gaz, tandis que le corps basique se rend au pôle négatif et se combine à l'électrile, ou électricité négative, en reconstituant le corps combustible M El.

4° Le gaz oxygène, c'est le corps oxique dont l'affinité puissante est neutralisée par l'union chimique avec Et, comme elle le serait avec H, en produisant de l'eau ; c'est l'élément neutre et bienfaisant de la respiration et la principale source du calorique nécessaire aux fonctions vitales. Si c'était l'oxygène simple à l'état de gaz, ce serait quelque chose de comparable à l'acide sulfureux, au gaz chlore, ce serait de l'oxygène naissant, c'est-à-dire un élément actif attaquant et détruisant toute substance organisée, végétale et animale, et par conséquent impropre à former une atmosphère habitable.

5° La formule O Et du gaz oxygène rend également compte de la

formation du gaz ozone, qui s'obtient dans la décomposition de l'eau par la pile avec excès d'acide et à basse température ; nous lui avons assigné la formule  $O^3 Et$ , et ses propriétés s'accordent parfaitement avec cette composition. Quoique formé d'oxygène gazeux, l'ozone n'est pas respirable, il a l'odeur du phosphore ou du chlore et son affinité oxique est manifeste.

Le gaz azote, ainsi que nous l'avons démontré, est l'analogue du gaz oxygène ; il est formé par l'azote simple combiné à l'éthérile, atome pour atome, et c'est ce qui constitue sa neutralité. Nous le formulons  $Az Et$ . Ce qui le distingue du gaz oxygène, c'est que son affinité pour l'éthérile étant plus forte que pour tous les autres corps basiques, il reste inattaquable par les actions chimiques ordinaires, il est alors impropre à la respiration comme à la combustion et ne sert, en apparence du moins, qu'à étendre le gaz oxygène et à modérer son action. Malgré ce rôle secondaire, sa constitution réelle n'en est pas moins essentielle à connaître.

Le gaz oxygène et le gaz azote, qui, par leur mélange, constituent l'air, sont donc incontestablement des corps composés et non des corps simples comme on l'a cru jusqu'ici.

Quelques chimistes ont posé la question de savoir si l'air était un mélange d'oxygène et d'azote simple, ou le produit de la combinaison de ces deux corps, et la réponse a toujours été, que les deux gaz se comportant réunis comme lorsqu'ils sont séparés, on doit les considérer comme un simple mélange d'oxygène et d'azote.

La vérité, c'est que l'air atmosphérique est formé par le mélange de deux gaz, corps composés neutres, accompagnés de petites quantités d'acide carbonique, de vapeur d'eau et de parties variables d'ammoniaque et d'hydrogène carboné. Et cette différence est capitale, car l'idée que l'homme, les animaux et les plantes pouvaient respirer le mélange de deux corps simples n'est pas intelligente ; les chimistes surtout, dont toutes les études tendent à reconnaître *la nature des corps*, n'auraient pas dû l'adopter, et nul doute qu'en y réfléchissant ils ne reconnaissent bientôt tout ce qu'il y a d'incompatible entre les êtres vivants formés d'éléments complexes, facilement altérables, et les corps simples jouissant de leurs affinités puissantes dans lesquels on supposait qu'ils pouvaient naître et exister.

En présence de ce fait considérable, qui pourra ne pas reconnaître

la nécessité de remplacer la théorie admise par la théorie chimique générale qui comprend les corps pondérables et les impondérables, les classe suivant leurs affinités propres, oxiques ou basiques, et distingue les corps comburants et combustibles des corps simples.

C'est d'ailleurs à cette seule condition qu'on peut connaître l'air atmosphérique et comprendre les phénomènes qui s'accomplissent sous son influence, et les chimistes qui, malgré les démonstrations qui leur sont faites, bornent leurs études à la matière pesante, sont dans l'ignorance la plus complète de ce qui s'accomplit autour d'eux; l'oxydation des métaux, la combustion, la respiration, la nutrition végétale et animale, les diverses fermentations, la formation des alcools et des éthers sont du nombre; il ne leur reste que les corps brûlés, encore ne faut-il pas comprendre dans ceux-ci les alcalis, les oxydes et les acides, puisqu'ils sont encore comburants et combustibles.

L'air atmosphérique, formé par le gaz oxygène, le gaz azote et les différents composés gazeux que nous avons énumérés, ne nous paraît pas d'ailleurs constituer à lui seul l'atmosphère dans laquelle nous vivons, le fluide neutre éthéré, ainsi que nous l'avons dit, nous paraît doubler l'atmosphère pondérable qui enveloppe la terre.

L'idée du fluide neutre éthéré nous a été donnée par des recherches expérimentales sur l'union des fluides éthérile et électrile, et nous en avons exposé la théorie et la préparation (pages 197 à 202), et de plus l'étude des nombreux phénomènes qui en donnent la manifestation nous a confirmé son existence dans l'atmosphère. Telles sont nos recherches sur la production de l'électricité statique au moyen des machines; celles des électricités par influence sur les conducteurs séparés; celles des attractions des corps électrisés sur les corps légers; enfin nos expériences sur la production du calorique par les actions mécaniques.

Nous avons cependant encore un argument à ajouter à ceux que nous venons d'énumérer, c'est la démonstration directe de la présence du fluide éther dans l'atmosphère, à l'aide d'un électrophore de notre invention dont nous avons donné la description précédemment (page 122).

L'expérience doit se faire par un temps sec et de préférence l'hiver pendant les gelées. Avant tout on doit chauffer la peau de chat et le plateau de glace, recouvert de feuilles d'étain, afin qu'ils ne puissent condenser la vapeur d'eau répandue dans l'air; il faut d'ailleurs dé-

doubler le plateau et ne laisser que l'inférieur. Le gâteau de résine est alors battu avec la peau, et le plateau posé dessus, en le tenant par son manche isolant ; on l'y laisse environ une minute et le soulevant, sans l'avoir touché ni avec le doigt humide ni avec aucun corps, on le porte auprès des électroscopes qu'on a eu le soin de préparer. Constantement, dans ce cas, la balle de sureau naturelle est attirée et celle qu'on a chargée d'électricité vitrée est repoussée ; ces effets d'attraction et de répulsion ont lieu à une distance assez grande, et, ce qui prouve d'ailleurs la charge du plateau, c'est qu'en en approchant le doigt il se décharge avec une étincelle.

L'électrile peut aussi se démontrer dans l'atmosphère en posant le plateau de l'électrophore sur un corps électrisé positivement et recouvert d'un vernis, l'influence le charge d'électrile aux dépens du fluide éther qui l'environne.

Le fluide éther, tel qu'il se manifeste, doit occuper non-seulement le même espace que l'air atmosphérique qu'il pénètre, mais il doit aussi se répandre dans les corps bons conducteurs du calorique, et dans la masse de la terre que nous considérons comme le réservoir commun des deux électricités, parce qu'elle nous fournit en effet l'une ou l'autre à volonté ; en même temps qu'elle peut absorber celle que nous produisons. En effet, la terre et l'air ne possèdent pas des électricités libres, mais bien des électricités neutralisées l'une par l'autre, sans condensation, c'est-à-dire du fluide éther dont les éléments se manifestent sous toutes les influences.

Ainsi répandu dans le sol et dans l'air, le fluide éther doit jouer un rôle capital dans les phénomènes naturels ; nous devons le respirer avec l'air et ressentir son action par nos divers organes. S'il donne du feu dans la pression subite de l'air et dans le choc du briquet métallique ; ou sur les corps frottés, les deux électricités et de la chaleur ; il peut également pénétrer notre corps et donner de la chaleur à nos muscles mis en mouvement et de l'électricité à nos nerfs. On peut croire alors qu'il ajoute ses propriétés à celles de l'air pondérable et que leur mélange constitue la véritable atmosphère dans laquelle vivent ou croissent les êtres organisés.

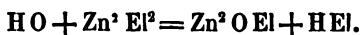
Dans la partie de cet ouvrage consacrée à la chimie organique, nous examinerons l'action physiologique de l'air et du fluide impondérable qu'il renferme.

## COMPOSÉS DE LA TROISIÈME CLASSE.

### CORPS MIXTES COMBUSTIBLES.

L'union des corps simples basiques à l'électrile constitue les corps mixtes combustibles; ils sont alors, comme les éléments basiques pondérables, au nombre d'environ 56, et se divisent en métalloïdes et en métaux.

L'union du corps simple basique à l'électrile doit se faire au moment où celui-ci est mis en liberté, et, si nous supposons le corps simple rendu libre spontanément, nous devons penser qu'il emprunte au fluide neutre étheré l'électrile avec lequel il se combine en vertu de son affinité puissante, car tout corps réellement simple possède toute son affinité. Il doit agir alors dans le fluide éther, comme le potassium agit sur l'eau, c'est-à-dire en s'emparant de l'électrile et chassant l'éthérile, comme le potassium chasse l'hydrogène en s'emparant de l'oxygène. Mais cette condition d'action sur le fluide éther, que nous supposons devoir se réaliser dans la nature, nous ne la retrouvons pas dans la production des corps mixtes combustibles que nous produisons dans le laboratoire; dans ce dernier cas, le corps basique est mis en liberté par suite d'une double décomposition, et l'électrile auquel il s'unit lui est fourni par l'élément basique qui le remplace. Ainsi, lorsque le gaz hydrogène est obtenu dans la décomposition de l'eau par le zinc, en présence de l'acide sulfurique, c'est le zinc, métal mixte combustible, qui fournit à l'hydrogène l'électrile qui doit le transformer en gaz hydrogène; l'équivalence suivante le démontre :



Autre exemple : si nous plongeons une lame de fer dans le sulfate de cuivre dissous dans l'eau, nous obtenons un dépôt de cuivre métallique combustible, et non de cuivre simple; dans ce cas, l'équivalence est celle-ci entre les deux métaux :  $\text{Cu}^2 \text{O} + \text{Fe}^2 \text{El}^2 = \text{Fe}^2 \text{O} + \text{Cu}^2 \text{El}^2$ .

L'hydrogène, dans le premier cas, et le cuivre, dans le second, se sont combinés à l'électrile faisant partie des éléments en présence.

Les corps simples basiques peuvent encore évidemment se combiner

à l'électrile, comme les corps simples oxiques à l'éthérile, d'une manière directe, lorsque la décomposition qui leur donne naissance s'opère au moyen de la pile. Ainsi dans la décomposition de l'eau par les deux courants de la pile, dont nous avons déjà parlé, nous avons démontré que l'oxygène de l'eau est attiré au pôle positif par son affinité pour l'éthérile libre qui s'y trouve à l'état de courant, et qu'il s'y combine en produisant du gaz oxygène, tandis que l'hydrogène simple se rend au pôle négatif pour se combiner à l'électrile et s'y dégage à l'état de gaz hydrogène.

Les corps mixtes combustibles ont été considérés jusqu'à ce jour, ainsi que les corps mixtes comburants, comme les véritables corps simples, bien qu'ils soient le résultat d'une union chimique avec proportion définie et saturation des affinités, et c'est évidemment cette erreur qui a retardé pendant soixante ans l'explication du phénomène chimique le plus général et le plus remarquable, celui de la combustion, dont Lavoisier avait indiqué les premières conditions.

Nous avons fait l'histoire des corps mixtes combustibles en traitant des corps simples qui leur donnent naissance, nous renvoyons alors pour chacun d'eux au métalloïde ou au métal dont il porte le nom. Nous observerons, à ce sujet, qu'il n'est pas rationnel de désigner par le même nom deux corps différents, et qu'il conviendrait de donner au corps simple la terminaison en *um*, mangesium, ferreum, stanneum, cadmium, que quelques-uns possèdent ; et aux corps mixtes les noms usuels manganèse, fer, étain, en changeant en *ile* les terminaisons actuelles des corps combustibles qui sont en *um*. On aurait alors les noms *silicium*, *potassium*, *calcium*, etc., pour ces corps simples, et ceux de *silicile*, *potassile*, *calcile*, pour leurs composés mixtes. Mais, tout en reconnaissant cette nécessité, nous avons jugé utile d'attendre pour cette réforme de la nomenclature que les faits qui la motivent soient hors de discussion.

### CORPS COMPOSÉS PONDÉRABLES.

Si nous n'étions guidés par la nouvelle théorie, nous aurions à mettre en regard tous les corps considérés comme simples et à noter l'action qu'ils exercent les uns sur les autres, et les composés qu'ils forment quand ils s'unissent : c'est ainsi qu'on a toujours procédé ; mais nous



avons fait une étude sérieuse des corps simples, constaté leurs affinités propres de deux genres et reconnu qu'il n'y avait d'union chimique possible qu'entre les corps de genres différents; il nous suffira donc de présenter les six corps simples oxiques, aux cinquante-six corps basiques pour avoir la généralité des corps composés.

Une étude plus attentive nous ayant aussi démontré que les corps simples pondérables de chaque genre, mis en liberté, s'unissent invariablement par une première union chimique au corps simple impondérable du genre différent, les corps oxiques à l'éthérile et les corps basiques à l'électrile, et qu'ils constituent les corps comburants d'une part et les corps combustibles d'une autre, nous savons que ce n'est pas l'union simple que nous aurons à étudier, mais celle des composés mixtes des deux genres, c'est-à-dire l'union chimique avec combustion.

Ce que nous avons exposé de cette union chimique dans l'Introduction, et surtout à la page 374 et suivantes, nous dispense d'entrer ici dans de nouveaux détails sur la théorie de ce phénomène si curieux de la combustion; nous nous bornerons à en rappeler les conditions fondamentales au point de vue de la formation des composés pondérables si nombreux qui en résultent.

Dans l'union des six corps comburants à l'un des cinquante-six corps combustibles, les affinités des corps pondérables oxiques et basiques mis en présence sont exaltées par l'élévation de température, par l'étincelle électrique, ou par le voisinage d'un corps en ignition, et sous cette influence ils s'unissent en abandonnant leurs éléments impondérables; l'éthérile et l'électrile, ainsi mis en présence, s'unissent aussi en formant du calorique et de la lumière qui se dégagent, tandis que le composé pondérable apparaît sous sa nouvelle forme.

Les composés pondérables obtenus par la combustion diffèrent entre eux suivant les proportions d'éléments oxiques et basiques qui se sont combinés, et cette condition détermine la formation des trois ordres de produits suivants :

- 1° Les composés basiques, dans lesquels les atomes basiques prédominent;
- 2° Les composés oxiques, dans lesquels les atomes oxiques prédominent;
- 3° Les composés neutres, qui sont formés par l'union des atomes

oxiques et basiques en nombres égaux. Nous entendons les atomes bien déterminés.

Cette distinction en corps composés neutres, basiques et oxiques, a toujours été admise, par la raison qu'il faut qu'un corps ait l'une de ces trois qualités, c'est donc une division naturelle ; mais avec des atomes mal déterminés, il n'y avait pas possibilité d'apprécier la qualité des produits d'après la composition atomique.

Les composés neutres sont les seuls dont les éléments soient entièrement brûlés, les autres sont encore combustibles ou comburants, et ce n'est qu'en se combinant entre eux par une seconde combustion qu'ils arrivent également à la neutralité.

Ces produits de la combustion directe sont parfaitement distincts et forment, comme nous l'avons indiqué, les 4<sup>me</sup>, 5<sup>me</sup> et 6<sup>me</sup> classes des corps composés ; mais, comme ils naissent souvent des mêmes éléments diversement combinés, nous en ferons l'étude simultanément en présentant, les uns après les autres, les six corps comburants aux corps combustibles avec lesquels ils s'unissent. La classification reparaitra ensuite par la formation des trois tableaux méthodiques.

#### COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AUX MÉTALLOÏDES.

##### EAU. H O.

	H =	12.50 en poids et 4 volumes	
	O =	100. —	2 vol.
Un atome		112.50 —	6 volumes <sup>1</sup> .

Le gaz hydrogène en s'unissant au gaz oxygène, dans l'acte de la combustion, donne pour produit pondérable constant l'eau, composé binaire neutre. On l'appelle aussi protoxyde d'hydrogène, mais il n'est pas comparable aux protoxydes métalliques ; car la composition de l'eau est représentée par H O, un atome d'hydrogène uni à un atome d'oxygène, et les protoxydes métalliques sont formés en général par deux atomes de métal uni à un atome d'oxygène. Cette différence de composition explique pourquoi l'eau ne sature pas les acides comme les oxydes métalliques.

<sup>1</sup> Nous entendons le volume atomique normal qui s'obtient dans les combinaisons neutres et solides.

La manière la plus simple de démontrer la formation de l'eau par la combustion du gaz hydrogène consiste à enflammer ce gaz au bout d'un tube placé sous une cloche de verre légèrement inclinée; pour rendre l'expérience concluante le gaz doit avoir traversé, en quittant le flacon où il a été produit, un tube rempli de fragments de chlorure de calcium sec. Le gaz oxygène de l'air, qui circule librement autour de la flamme, entretient la combustion, et l'eau formée, en se séparant du calorique qui la tient d'abord en vapeur, vient ruisseler par petites gouttes sur les parois de la cloche, pour tomber dans une capsule destinée à la recueillir.

On trouve en décomposant l'eau par la pile, ainsi que nous l'avons indiqué en traitant de l'action des deux électricités sur les corps composés, que la quantité de gaz hydrogène recueilli sous la cloche du pôle négatif est double en volume du gaz oxygène recueilli sous la cloche du pôle positif. L'eau est donc formée par la combinaison de deux volumes de gaz hydrogène et un volume de gaz oxygène, ou en poids par 1,25 d'hydrogène et 10 d'oxygène; ce qui fait pour 100 parties d'eau 11,13 d'hydrogène et 88,87 d'oxygène.

La combinaison de 40 litres de gaz hydrogène à 20 litres de gaz oxygène donnerait par le refroidissement 3 centilitres d'eau liquide, s'il n'y avait aucune évaporation.

L'eau a été considérée comme un corps simple élémentaire jusqu'en 1783, époque à laquelle Lavoisier annonça et démontra que c'était un corps composé. Cavendish et Priestley avaient déjà produit de l'eau à cette époque, mais ils crurent avoir seulement dégagé l'eau de ses combinaisons par une juste proportion de phlogistique.

L'eau pure est incolore et de plus sans odeur, ni saveur. Ces deux dernières propriétés sont bien remarquables si l'on considère que le caractère propre à l'hydrogène libre, qu'on reconnaît dans l'ammoniaque où il domine, est d'être caustique et suffoquant, et que celui de l'oxygène, jugé par les acides dont il constitue les propriétés saillantes, est d'être corrosif et mordant par son acidité. Mais l'hydrogène et l'oxygène ont des affinités si parfaitement complémentaires l'une de l'autre, qu'en s'unissant dans un rapport simple d'atomes ils arrivent à se neutraliser parfaitement. Ces deux corps, à l'état mixte, cachent d'ailleurs aussi bien leurs propriétés, car leurs gaz sont parfaitement neutres.

L'eau peut être obtenue à trois états :

1° A l'état de vapeur par sa combinaison au calorique. Elle occupe alors, sous la pression d'une atmosphère, un espace de 40 litres pour 3 centilitres d'eau ; c'est-à-dire le volume du gaz hydrogène qui est entré dans la formation de cette eau.

2° A l'état liquide par sa combinaison à une quantité de chaleur infiniment moindre qu'à l'état de vapeur.

3° A l'état solide, ou de glace, par une nouvelle perte de calorique, qui ne peut cependant jamais être totale par les moyens dont nous disposons. La température à laquelle l'eau liquide passe à l'état de glace a été prise pour le 0 du thermomètre et son point d'ébullition pour 100 degrés, dans le thermomètre centigrade ; c'est à l'aide de ces deux points fixes qu'on établit l'échelle du thermomètre au-dessus et au-dessous du point de la glace fondante.

En examinant de petits glaçons isolés, de la neige, ou du givre, on reconnaît facilement que l'eau possède un état cristallin du système rhomboédrique.

L'eau solidifiée à l'état de glace occupe un volume plus grand qu'à l'état liquide, et l'on n'a pu jusqu'ici comprendre d'où vient cette espèce d'anomalie ; mais il est un autre état solide pour l'eau, c'est l'état solide par combinaison.

L'eau à 4° possède l'unité de densité 1, à l'état de glace 0,94, tandis que par le calcul nous trouvons que la densité de l'eau solide par combinaison est 1,25. Nous démontrerons que la densité de tous les hydrates solides et des sels contenant leur eau de cristallisation s'explique par cette densité.

Il en résulte que l'atome d'eau  $\text{H O}$ , dont le poids est 11,25, tandis que la densité est 1,25, est bien représenté par les six volumes primitifs de ses éléments, dont quatre volumes pour l'hydrogène et deux pour l'oxygène.

Un atome d'eau peut donc être représenté en volumes par  $\text{H}^{4v}$ ,  $\text{O}^{2v}$ .

Dans la décomposition de l'eau par la pile, ces deux éléments passent à l'état gazeux, en se combinant l'un à l'électrile, l'autre à l'éthérile, et conservent leurs rapports de poids et de volumes ; car ces deux gaz se combinent bien dans le même rapport de volumes de quatre à deux, ou deux volumes de gaz hydrogène pour un volume de gaz oxygène.

Les eaux des fontaines et des rivières ne sont jamais pures ; mais on peut les débarrasser des sels qu'elles contiennent par la distillation.

L'eau distillée avec soin est considérée comme de l'eau pure; c'est celle dont on doit se servir dans les laboratoires de chimie pour dissoudre, étendre ou laver les divers produits qu'on veut étudier. L'eau de pluie, recueillie directement dans des vases de verre ou de porcelaine, est également pure.

L'eau en contact avec les différents gaz permanents finit par en dissoudre une certaine proportion; c'est ainsi qu'elle peut renfermer de l'air atmosphérique, du gaz oxygène, du gaz azote, du gaz hydrogène. Mais si l'eau chargée de gaz est portée à l'ébullition dans un ballon bien rempli, et qu'un tube également plein d'eau conduise du col du ballon sous une éprouvette pleine de mercure, on y voit bientôt arriver les gaz, dont on peut reconnaître la nature et la proportion.

La chaleur spécifique de l'eau et sa densité sont prises par convention pour l'unité, ou  $= 1,000$ , et servent comme terme de comparaison dans la mesure des chaleurs spécifiques et des densités des autres corps.

La seconde combinaison de l'hydrogène à l'oxygène, qu'on nomme ordinairement bioxyde d'hydrogène, nous ayant offert tous les caractères d'un acide, nous l'examinerons comme tel, et nous le nommerons acide hydrique; mais, avant de faire son histoire, nous présenterons quelques considérations sur la classe des corps composés binaires et ternaires oxiques.

#### CONSIDÉRATIONS SUR LA FORMATION DES OXACIDES.

On nomme oxacides tous les acides formés par la combinaison de l'oxygène aux corps basiques et principalement aux métalloïdes. Les acides formés par les autres corps oxiques sont les fluoracides, chloracides, bromacides, iodacides et azotacides.

Un acide est le produit de la combinaison d'un atome de base à plusieurs atomes d'oxygène, régulièrement à deux.

On commet une grande erreur en confondant tous les acides dans une même dénomination; car il est évident pour nous qu'il faut les diviser en acides simples, en acides doubles et en acides triples.

Les acides simples sont ceux qui ne contiennent qu'un seul atome de base uni à deux atomes d'oxygène: tels sont les acides carbonique  $\text{CO}_2$ , sulfureux  $\text{SO}_2$ , arsénieux  $\text{AsO}_2$ , et l'acide hydrique  $\text{H}_2\text{O}$ , qu'on a

tort de considérer comme un oxyde, puisque ses propriétés sont évidentes. Il est vrai que ce dernier acide n'acquiert de la stabilité que lorsqu'il est joint à un autre acide.

C'est seulement depuis que nous avons considéré les acides dans leurs volumes, qu'il nous a été possible de reconnaître leur véritable constitution ; les acides simples des métalloïdes ayant huit volumes spécifiques, lorsqu'ils sont combinés aux bases, tandis que d'autres acides, confondus avec ceux-ci, offrent seize et vingt-quatre volumes.

Les acides doubles sont ceux qui présentent en général seize volumes dans leur état normal, et qu'on a considérés jusqu'ici comme des acides simples avec un degré supérieur d'oxygénation, en les formulant avec un atome de base et trois atomes d'oxygène, mais qui en réalité possèdent deux atomes de bases différentes, et quatre atomes d'oxygène.

Ce qui a causé l'erreur, c'est que le second atome de base de ces acides doubles est toujours un atome d'hydrogène qu'il est possible d'éliminer, dans certains cas, en l'unissant à un atome d'oxygène, ce qui donne un atome d'eau qui se dégage, et un acide factice formé d'un atome de base et de trois atomes d'oxygène.

Cet acide factice ne peut d'ailleurs exister à l'état de liberté, ou, s'il peut être obtenu, il lui manque alors ses propriétés les plus essentielles ; par exemple, ainsi mutilé il ne s'unit point aux oxydes basiques, et s'il est à l'état de combinaison avec une base lorsqu'on lui enlève par la chaleur son hydrogène avec un atome d'oxygène, il reste uni ; mais aussitôt qu'il retrouve un atome d'eau, il se reconstitue en acide double, à moins qu'il n'ait été trop altéré par la chaleur.

Les acides doubles par l'acide hydrique sont nombreux ; ce sont d'ailleurs des acides puissants : l'acide sulfurique, qui chasse de leurs combinaisons presque tous les autres acides, appartient à cette classe. Nous pouvons donner sa formule en volumes, comme exemple de cette classe d'acides.

On le formule ordinairement par  $S, O^4$ , ce qui lui donne 10 volumes, mais on est forcé de reconnaître qu'il ne peut être privé de son atome d'eau  $HO$  sans perdre ses propriétés, et en conséquence on le représente sous le nom d'acide sulfurique monohydraté, par  $S, O^4 + HO$ . Mais sa véritable formule est  $SH, O^4$ , et en volumes  $S^{100} H^{100}, O^{100}$ , total, 16 volumes.

Tous les sels, séchés sans décomposition, contiennent l'acide avec

ses seize volumes ; c'est donc son volume naturel, puisque c'est aussi celui avec lequel il jouit de toutes ses propriétés.

Les acides triples sont ceux qui possèdent, dans les combinaisons neutres, trois fois le volume des acides simples ; ordinairement vingt-quatre volumes.

Ces acides contiennent trois atomes de base, dont deux atomes d'un élément basique quelconque et un atome d'hydrogène, plus six atomes d'oxygène. En appelant radical l'élément basique, variable selon l'acide, on obtient pour cet acide triple la formule suivante,  $R^2 H + O^6$ , ou  $R^{12} H^{12}, O^{12}$ .

On voit qu'ici l'acide hydrique n'est qu'en tiers, au lieu d'être de moitié comme dans les acides doubles, et qu'au total l'acide possède les vingt-quatre volumes, en prenant les bases pour quatre volumes par atome, comme sont tous les métalloïdes.

Les acides triples sont aussi des acides puissants, tels que les acides nitrique et phosphorique.

On a considéré ces derniers acides comme la réunion de deux atomes d'une même base, unis à cinq atomes d'oxygène, plus un atome d'eau indispensable ; mais la formule naturelle est bien celle que nous donnons, l'atome d'eau n'existe que quand on l'a forcé à se produire : comme dans les acides doubles, on ne l'obtient qu'en altérant ces acides par une trop haute température.

Cette division des oxacides en trois catégories distinctes comprend même les acides dits organiques, tels que les acides acétique, citrique, malique, formique, oxalique, qui ont pour bases le carbone et l'hydrogène en proportions variables ; et lorsque nous étudierons les sels que forment ces acides, il nous sera facile de démontrer que les acides sulfurique, oxalique, azotique, arsénique, etc., n'ont pas pour base unique le soufre, le carbone, l'azote ou l'arsenic, mais bien une base double ou triple, et qu'ils diffèrent autant des acides simples de ces mêmes corps par la base que par les proportions d'oxygène, chaque atome de base étant invariablement accompagné de deux atomes d'oxygène.

Nous avons d'ailleurs examiné ce point dans le troisième mémoire de l'Introduction, et démontré que la capacité des acides pour les bases était en rapport avec leur constitution ; l'acide simple ne se combinant naturellement qu'à un atome d'oxyde quelconque, tandis que les acides doubles, comme les acides sulfurique et arsénique, forment des sels

bibasiques, et les acides triples, comme l'acide phosphorique, des sels tribasiques.

ACIDE HYDRIQUE.  $\text{HO}^2$ .

(Bioxyde d'hydrogène, eau oxygénée.)

H. . .	=	12.50	en poids et 4 volumes,
O <sup>2</sup> . . .	=	200	— et 4 volumes,
Un atome		212.50	— et 8 volumes.

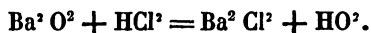
On a donné le nom de bioxyde d'hydrogène et d'eau oxygénée à la combinaison d'un atome d'hydrogène à deux atomes d'oxygène, corps découvert par M. Thénard en 1818; mais en réalité ce composé est un acide, peu stable, il est vrai, lorsqu'il est seul, mais prenant de la puissance en s'unissant à d'autres acides avec lesquels il forme des acides doubles ou triples.

L'acide hydrique ne peut être obtenu par une combinaison directe de l'hydrogène à l'oxygène, comme on le fait par la combustion; par cette voie on n'obtient que de l'eau, et le gaz oxygène en excès ne change pas de nature. Il faut, pour faire passer l'eau à une combinaison plus oxygénée, la mettre en présence d'un peroxyde susceptible de dégager de l'oxygène par sa combinaison à un acide. Les bioxydes de baryum, de strontium et de potassium, sont dans ce cas; mais on emploie exclusivement le bioxyde de baryum, qu'on prépare à cet effet en calcinant du nitrate de baryte dans une cornue de porcelaine, lavant et séchant le produit, et le chauffant de nouveau dans un tube de porcelaine, en le faisant traverser par un courant de gaz oxygène sec et pur.

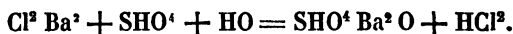
Pour obtenir l'acide hydrique, on délaye le peroxyde de baryum, en le broyant dans un mortier de porcelaine avec une petite quantité d'eau; on ajoute cette pâte liquide, par petites portions, à un mélange d'une partie d'acide chlorhydrique ordinaire et de trois parties d'eau, dans une capsule de porcelaine, en agitant avec une baguette de verre jusqu'à ce que l'oxyde soit dissous et l'acide saturé. Dans cette opération il y a formation d'un chlorure de baryum et séparation de l'oxygène de l'oxyde, mais sans dégagement; cet oxygène s'unit à l'hydro-



gène, qui se sépare du chlore et constitue l'acide hydrique. La réaction peut être exprimée par l'équivalence suivante :



Ainsi l'hydrogène, qui, par sa combustion dans le gaz oxygène en excès, ne peut former que la combinaison HO, peut à l'état simple se combiner à l'oxygène simple et former le composé HO<sup>2</sup>. Il n'est pas probable que l'eau HO puisse se combiner à un atome d'oxygène simple mis en liberté; car en traitant le peroxyde de manganèse par l'acide sulfurique, on n'obtient pas l'acide hydrique. Mais il faut maintenant séparer la baryte du composé pour la remplacer par une nouvelle dose de bioxyde de baryum, et à cet effet on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique, qui forme avec la baryte un sulfate insoluble qui se précipite et qu'on sépare par la filtration à travers un linge fin. L'acide sulfurique, en s'unissant au baryum, le fait passer à l'état de protoxyde, en prenant l'oxygène d'un atome d'eau dont l'hydrogène en s'unissant au chlore, devenu libre, reconstitue l'acide chlorhydrique. On a pour cette seconde opération :



L'acide hydrique reste, en dehors de la réaction, combiné à une portion d'eau, car à chaque nouvelle saturation de l'acide chlorhydrique par le bioxyde de baryum, on voit augmenter graduellement sa proportion.

Après avoir répété l'opération cinq à six fois, la liqueur étant assez chargée d'acide hydrique, il reste à séparer l'acide chlorhydrique au moyen du sulfate d'argent qu'on ajoute peu à peu, il se forme du chlorure d'argent qui se précipite et l'acide sulfurique reste dans la liqueur; mais on le précipite à son tour par une dissolution de baryte strictement dosée. Il ne reste plus alors qu'à filtrer une dernière fois, et à concentrer par l'évaporation de l'eau sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. L'acide hydrique peut être amené ainsi à un grand état de concentration, et même être obtenu pur.

Pendant tout le cours des opérations, et surtout au moment où l'on dissout dans l'acide chlorhydrique de nouvelles doses de peroxyde de

baryum, il faut avoir le soin de tenir le vase qui sert à la réaction à une basse température, en l'entourant de glace pilée.

Pour simplifier le procédé, ayant remarqué qu'à une basse température le chlorure de baryum se solidifiait presque en entier, on a imaginé d'ajouter plusieurs fois de l'acide chlorhydrique et du bioxyde de baryum, et, refroidissant le mélange par un bain de glace et de sel, on a pu séparer une forte proportion du chlorure par simple décantation, pour ajouter encore, et à plusieurs reprises, de l'acide chlorhydrique et du bioxyde. Enfin, pour séparer la dernière portion de chlorure de baryum, on y verse une quantité suffisante de sulfate d'argent qui, par une échange de base, donne du chlorure d'argent et du sulfate de baryte, deux sels insolubles qu'on sépare par la filtration, après quoi il ne reste plus qu'à concentrer l'acide hydrique sous le récipient de la machine pneumatique.

L'acide hydrique concentré est liquide et incolore, sa consistance est sirupeuse; il n'a pu être solidifié par une très-basse température. Sa densité est 1,453, à 0 degré. Sa densité calculée sur 8 volumes, en divisant son poids 21,25 par 12, est 1,77 : nous verrons que c'est sa densité à l'état neutre et solide par combinaison. Il doit être formulé en volumes par  $H^4 O^4$ .

Les propriétés de l'acide hydrique sont bien celles d'un corps oxygène; il rougit et décolore la teinture de tournesol comme le chlore. Une goutte mise sur la peau produit une tache blanche.

L'acide hydrique se combine à certains oxydes basiques et forme de véritables sels dans lesquels tout démontre qu'il sature les bases : ainsi, avec l'oxyde de baryum dissous qu'on verse goutte à goutte dans l'acide étendu, on obtient un hydrate qui se précipite. Cet hydrate a été pris pour le composé formé par l'union d'une proportion de deutoxyde de baryum à un atome d'eau et formulé par  $Ba O^2 + H O$ ; et, en effet, il donne ces éléments à l'analyse par la décomposition de l'acide hydrique  $H O^2$ ; mais sa véritable formule est  $Ba O, H O^2$ . M. Thénard rend ainsi compte de la formation de cet hydrate (tome II, page 69, 3<sup>me</sup> édition). « Lorsqu'on verse de l'eau de baryte concentrée dans de l'eau oxygénée pure, ou acide, contenant dix à douze fois son volume d'oxygène, il se forme une si grande quantité de paillettes nacrées d'hydrate de deutoxyde de baryum, que la liqueur se prend en masse. » Par hydrate, M. Thénard entend le deutoxyde de baryum un

à un atome d'eau, tandis que tout nous démontre que c'est un sel. Il en est de même pour les hydrates de chaux et de strontiane, que nous examinerons en traitant des sels et que nous ne citons que pour établir les propriétés de l'acide hydrique. L'acide hydrique forme d'ailleurs un grand nombre d'autres combinaisons mal nommées, plus ou moins stables, que nous examinerons.

L'acide hydrique à l'état de liberté, ou combiné seul avec les bases, ne jouit pas d'une grande stabilité; la chaleur, même à une température peu élevée, le transforme en eau et en oxygène; la grande affinité de l'hydrogène pour son premier atome d'oxygène est sans nul doute la cause de cette facile décomposition. Tous les acides libres portant avec eux au moins un atome d'éthérile, l'acide hydrique libre doit être formulé par  $H O^2$ . Et.

La décomposition de l'acide hydrique a encore lieu lorsqu'on le verse sur des métaux divisés tels que le platine, l'argent, l'or, l'osmium, etc. Elle est même tellement vive, qu'il se fait une espèce d'explosion par le dégagement du gaz oxygène, l'action est beaucoup moins vive avec des métaux en masse. C'est qu'avec les métaux en masse la décomposition est successive, et avec les métaux divisés instantanée. En faisant attention que les métaux sont constitués à l'état mixte par l'électrile, que le platine, par exemple, a pour formule  $Pt^2 Et^2$ , on conçoit très-bien que ces métaux cèdent un atome d'électrile qui s'unit à l'atome d'éthérile de l'acide hydrique, d'où naît du calorique. Ces métaux, reprenant cet atome d'électrile aux corps qui les environnent, deviennent ainsi une source de décomposition. Il ne faut toutefois prendre ces explications que pour ce qu'elles sont; de simples conjectures établies sur la connaissance de la véritable constitution moléculaire des corps. Lorsqu'on fait de cette propriété des métaux l'action dite catalytique ou de simple présence, on commet évidemment une erreur. La chimie nouvelle, en dévoilant les actions des deux éléments impondérables, fera évanouir plus d'un de ces mots mystérieux, et la force catalytique sera du nombre.

L'acide hydrique est encore décomposé par son contact avec un grand nombre d'oxydes secs et en poudre fine. Ainsi les oxydes de baryum et de strontium, qui se combinent à cet acide quand ils sont étendus d'eau, le décomposent après leur dessiccation; pourquoi cela? Parce que l'action vive de l'oxyde sur l'acide produit trop de calorique

à la fois. L'acide hydrique, se décomposant sous l'influence du calorique, ne peut résister; il se décompose donc avec la production de chaleur qu'il avait d'abord déterminée par son union. Les oxydes d'argent, de mercure et de platine, dans cette circonstance, sont même réduits par cette chaleur, comme ils le sont par l'action du feu.

L'acide hydrique s'unit aux acides simples, comme les acides sulfureux, phosphoreux, arsénieux, etc., et les transforme en acides doubles appelés acides sulfurique, phosphorique, arsénique, etc. C'est là une vérité méconnue, que nous mettrons dans tout son jour en traitant des acides doubles. Jusqu'ici on a prétendu qu'en mettant l'eau oxygénée en présence de certains acides faibles, l'acide sulfureux par exemple, que ce dernier, dont la composition était  $\text{SO}^2$ , prenait un atome d'oxygène au deutoxyde d'hydrogène et le ramenait à l'état de protoxyde ou d'eau, et se constituait en acide sulfurique  $\text{SO}^3$ . Mais c'était une erreur matérielle, la véritable constitution de l'acide sulfurique est  $\text{SH}, \text{O}^4$ , dans lequel on reconnaît  $\text{SO}^2 + \text{HO}^2$ . On peut cependant, par la calcination d'un sulfate, obtenir le produit artificiel  $\text{SO}^3$ ; mais il ne jouit plus alors de ses véritables propriétés, et il ne les reprend que lorsqu'on lui rend  $\text{HO}$  qu'on lui avait soustrait. On a imaginé alors de dire que l'acide sulfurique  $\text{SO}^3$  ne pouvait s'unir aux bases que lorsqu'il possédait un atome d'eau essentiel, mais l'atome d'eau *essentiel* c'est une cheville au moyen de laquelle on fait aussi fonctionner les acides nitrique, arsénique, phosphorique, oxalique, pour n'en pas adopter la véritable composition, et il est temps de faire cesser ces suppositions gratuites.

C'est surtout dans l'étude des volumes que les acides possèdent dans les sels neutres séchés sans décomposition, qu'on acquiert la preuve des véritables formules des acides sulfurique, nitrique, phosphorique, etc., et de tous les autres acides doubles et triples.

Un acide simple, comme l'acide sulfureux, a pour formule  $\text{S}^{4v} \text{O}^{4v}$ , total, 8 volumes; un acide double, comme l'acide sulfurique,  $\text{S}^{4v} \text{H}^{4v} \text{O}^{8v}$ , total, 16 volumes; un acide triple, comme l'acide phosphorique,  $\text{Ph}^{8v} \text{H}^{4v} \text{O}^{12v}$ , total, 24 volumes. C'est-à-dire que les 8 volumes de l'acide hydrique s'ajoutent aux 8 volumes de l'acide sulfureux, aux 16 volumes de l'acide phosphorique.

L'acide hydrique possède donc des propriétés très-remarquables :

faible par lui-même il s'attache aux autres acides simples, et constitue avec eux des acides puissants, et ce rôle de doublure n'appartient qu'à lui seul : c'est le lierre qui s'attache au chêne.

L'acide hydrique pur ou étendu d'eau se décompose facilement à la température ordinaire et par l'action de la lumière, il faut pour le conserver l'additionner de quelques gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

L'action qu'exerce le peroxyde de manganèse sur l'acide hydrique est ordinairement employée pour reconnaître la quantité de cet acide contenue dans une dissolution. A cet effet on remplit une petite cloche divisée, avec du mercure, et à l'aide d'une pipette on porte de la dissolution dans le haut en remarquant le nombre de divisions qu'elle occupe; on introduit encore au même endroit du peroxyde de manganèse en poudre fine enveloppé de papier joseph; l'action a lieu aussitôt, et on constate la quantité de gaz oxygène qui a été produite par une quantité connue de dissolution; le rapport entre les volumes établit quelle est la proportion d'acide hydrique.

#### COMBINAISONS DU CARBONE ET DE L'OXYGÈNE.

##### 1° OXYDE DE CARBONE, CO.

Formule électro-chimique, CO, El.

La combinaison du carbone et de l'oxygène, qui a lieu lors de la combustion du carbone mixte par le gaz oxygène à la température du rouge sombre, donne lieu à la formation de deux gaz distincts, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, qui se reconnaissent facilement par la manière dont ils se comportent avec les solutions de potasse et l'eau de chaux, l'oxyde de carbone traversant ces dissolutions sans y rien produire, tandis que l'acide carbonique y reste à l'état de combinaison.

On prépare ordinairement l'oxyde de carbone en faisant passer un courant de gaz acide carbonique pur, obtenu par la décomposition d'un carbonate, à travers un long tube de porcelaine renfermant des fragments de charbon et chauffé au rouge. Le gaz qui a traversé ce tube après avoir été agité avec une petite quantité de solution de potasse caustique constitue du gaz oxyde de carbone pur.

On peut encore préparer ce gaz en calcinant dans une cornue un

mélange de carbonate de chaux et de carbone pulvérisés ensemble, l'acide carbonique, à la chaleur rouge, se dégage de la chaux, et, rencontrant du carbone divisé, passe à l'état d'oxyde de carbone qu'on recueille et qu'on lave à la potasse caustique.

Le gaz oxyde de carbone est incolore et inodore. Il n'agit point sur la teinture de tournesol, il ne se combine ni aux acides ni aux alcalis; c'est ce qui le fait considérer comme parfaitement neutre.

Sa densité comparée à celle de l'air est 0,967. L'eau n'en dissout guère qu'un 16<sup>e</sup> de son volume.

Le gaz oxyde de carbone paraît être dangereux à respirer, même lorsqu'il est mélangé à l'air à la dose de quelques centièmes. C'est à sa présence qu'on doit attribuer les effets délétères de la combustion du charbon; il peut occasionner la mort malgré la présence d'une forte proportion de gaz oxygène, tandis que l'acide carbonique n'asphyxie que lorsqu'il remplace une forte partie de l'air respirable.

## 2<sup>o</sup> ACIDE CARBONIQUE.

Formule électro-chimique  $\text{CO}^2$  Et.

$\text{CO}^2$  combiné et solide = 275 en poids et 8 volumes.

La combustion du charbon, ou carbone mixte, par le gaz oxygène, quand ce dernier est en excès et que la température s'élève au rouge vif et au rouge blanc, donne constamment pour produit du gaz acide carbonique. Pour démontrer la formation de ce gaz, on fixe un morceau de charbon au bout d'un fil de fer, on l'enflamme et on le porte rapidement dans un flacon plein de gaz oxygène où il continue à brûler en donnant une vive lumière. La combustion étant achevée, on enlève le fil de fer et on constate que le gaz du flacon rougit la teinture du tournesol par son acidité et rend l'eau de chaux laiteuse en y formant du carbonate de chaux insoluble, qui se précipite.

Pour préparer le gaz acide carbonique, on emploie un carbonate de chaux quelconque qu'on décompose par un acide puissant, et de préférence par l'acide chlorhydrique; la craie, la pierre calcaire ordinaire, le marbre servent à cet usage.

Le marbre blanc, offrant le carbonate le plus pur, est le meilleur; on le met en fragments dans le fond d'un flacon à deux tubulures, on emplit d'eau à moitié; sur l'une des tubulures on adapte un tube

plongeant dans l'eau et surmonté par un petit entonnoir ; sur l'autre, un tube abducteur propre à conduire le gaz sous l'eau ou sous le mercure, où l'on doit le recueillir dans des flacons renversés préparés à cet effet. Aussitôt qu'on verse de l'acide chlorhydrique par la tubulure, on voit le gaz se dégager, et, après avoir laissé échapper les premières portions qui sont mêlées d'air, on le dirige sous les flacons qu'il remplit rapidement.

Dans cette réaction d'un acide fort sur le carbonate de chaux, l'acide carbonique est chassé de sa combinaison et se dégage, tandis qu'il se forme un autre sel de chaux. Lorsqu'on voit le courant de gaz se ralentir, on verse une nouvelle dose d'acide, et ainsi de suite jusqu'à la fin de l'opération, qui peut durer tant qu'il reste du carbonate de chaux à décomposer.

On reconnaît que du gaz acide carbonique est pur quand il peut être absorbé entièrement par une dissolution de potasse caustique.

L'acide carbonique est incolore, sans odeur ; en dissolution sa saveur est légèrement piquante et aigrelette ; sa densité est 1,529. Un litre de ce gaz pèse alors 1<sup>sr</sup>,977. Il rougit la teinture de tournesol, mais seulement jusqu'au rouge vineux, comme tous les acides faibles.

La densité du gaz acide carbonique étant plus grande que celle de l'air, on peut le verser, dans un endroit calme, d'un vase dans un autre. Si l'on se sert à cet effet de deux éprouvettes d'égale capacité, on peut s'assurer qu'on a réellement versé le gaz en plongeant une allumette enflammée dans l'éprouvette supérieure où la combustion se continue, et dans l'inférieure où elle s'éteint. Dans la nature on trouve des puits et des grottes dans lesquels l'acide carbonique, produit par diverses causes naturelles, se trouve accumulé jusqu'à une certaine hauteur, et où il serait dangereux de pénétrer, sans avoir constaté quelle est l'épaisseur de la couche de gaz au moyen d'une lumière qu'on y descend et qui s'éteint aussitôt qu'elle n'est plus dans l'air respirable.

L'acide carbonique n'entretient pas la combustion ; il est également impropre à la respiration, mais il peut exister dans l'air en assez forte proportion sans produire d'effet délétère sur les animaux ; il ne paraît nuisible qu'autant qu'il tient la place de l'oxygène nécessaire à la respiration.

De Saussure a établi par des expériences irrécusables que les végé-

taux ont besoin pour croître d'un air chargé d'un peu d'acide carbonique. Nous croyons que les animaux aussi ont besoin du mélange de gaz acide carbonique avec l'air dans lequel ils vivent, non pour la respiration, mais pour les fonctions de la peau, qui, selon nous, sont plus importantes à la vie qu'on ne l'a supposé jusqu'ici. Nous donnerons des détails précis à cet égard en traitant de la nutrition animale dans la chimie organique.

L'acide carbonique peut être liquéfié à 0° par une pression de 36 atmosphères, et à 30° par la pression de 73 atmosphères. Il forme alors un liquide incolore très-mobile dont la densité comparée à celle de l'eau à 0°, est de 0,98 à — 8° et de 0,72 à + 27°. On construit des appareils très-solides pour obtenir cette liquéfaction qui présenterait sans cela de grands dangers. M. Tilorier, en faisant échapper un jet d'acide carbonique liquide d'un de ces appareils, est même parvenu à obtenir de l'acide carbonique solide à l'état de neige.

Pour obtenir l'acide carbonique solide, on dirige dans une boîte de métal mince un courant d'acide carbonique liquide dont la plus forte partie se volatilise en produisant un froid qui atteint — 70°, et à cette température une couche d'acide carbonique solide, à l'état de neige blanche cotonneuse, recouvre les parois du vase.

Cet acide solide se conserve mieux que l'acide carbonique liquide, attendu son peu de conductibilité pour le calorique; il peut être placé dans la main, mais si on vient à le comprimer, il produit la sensation d'une brûlure et désorganise la peau.

L'acide carbonique solide mis en pâte avec de l'éther sulfurique forme un mélange réfrigérant avec lequel on peut donner une température de — 90° aux corps qui en sont recouverts. On congèle facilement le mercure par ce moyen, et si l'on plonge dans cette pâte un tube fermé, contenant de l'acide carbonique liquide, il se congèle bientôt en une masse vitreuse transparente.

Le gaz acide carbonique occupe, à température et à pression égales, le même volume que le gaz oxygène qu'il contient. Pour constater ce fait, on brûle du carbone en vase clos dans du gaz oxygène et après refroidissement, si l'on a opéré sur la cuve à mercure, on trouve que le mercure revient dans le col du ballon à la hauteur qu'il atteignait avant la combustion, et que par conséquent le volume n'a pas changé. Mais si le volume du gaz n'a pas varié, il n'en est pas de même de son



poids; le poids du volume d'oxygène étant 1,1056, se trouve augmenté de 0,4234, puisque l'acide carbonique a pour poids spécifique 1,5290. Ce rapport permet de conclure que l'atome d'acide carbonique combiné et solide est ainsi formé :

Un atome de carbone = 75 en poids et 4 volumes.

Deux atomes d'oxygène = 200 en — et 4 —

Un atome d'acide carbonique = 275 en poids et 8 volumes.

On établit d'ailleurs cette composition par une analyse très-précise, et déjà nous avons fait voir que l'atome d'acide carbonique combiné et solide occupait 8 volumes.

Le volume de l'acide carbonique gazeux peut donner lieu à quelques considérations conduisant à la détermination du volume occupé par le carbone à l'état gazeux par combinaison. En effet, puisque 2 et 4 volumes de gaz oxygène, en se combinant à 4 volumes de gaz hydrogène, donnent de l'eau représentée à l'état solide de combinaison par  $H^{10}O^{10}$  ou de l'acide hydrique  $H^{10}O^{10}$ , nous pouvons dire que l'oxygène, qui, dans l'acide carbonique solide par combinaison, offre le rapport  $C^{10}O^{10}$ , doit avoir le même rapport à l'état gazeux, et que par conséquent l'acide carbonique gazeux doit être formé de 4 volumes de vapeur de carbone et de 4 volumes d'oxygène. Gay-Lussac a, du reste, par simple hypothèse, conclu à la composition du gaz acide carbonique par 1 volume d'oxygène et 1 volume de vapeur de carbone condensés en un seul volume, et c'est le même rapport.

La question est plus difficile à résoudre pour l'oxyde de carbone, attendu qu'il ne peut être amené à l'état solide par combinaison; cependant si l'on considère qu'un atome de carbone peut s'unir par combustion à 2 atomes d'oxygène, on peut dire que dans l'oxyde de carbone l'oxygène est entièrement brûlé, et que la moitié du carbone reste à l'état mixte; qu'alors si l'on donne à l'oxyde de carbone 4 volumes, on doit en attribuer 1 à l'oxygène et 3 au carbone. En effet, si à ces 4 volumes d'oxyde de carbone on combine 2 volumes de gaz oxygène, on obtient 4 volumes de gaz acide carbonique; le gaz oxygène ajouté perdant moitié de son volume par la combustion et les 3 volumes de vapeur de carbone à demi brûlés revenant par la même cause à 2 volumes.

En volumes gazeux simples, la vapeur de carbone sans condensa-

tion offre le rapport suivant avec le gaz oxygène et le gaz hydrogène :

100 d'oxygène ou 1 atome       = 1 volume de gaz.  
 12.50 d'hydrogène ou 1 atome = 2 volumes de gaz.  
 75 de carbone ou 1 atome       = 2 volumes de vapeur.

La densité de la vapeur de carbone déduite de la densité observée de l'acide carbonique, qui est de. . . . . 1,5290  
 en en déduisant la densité du gaz oxygène. . . . . 1,1056  
 est représentée par la différence. . . . . 0,4234

Mais en la prenant par la comparaison de moitié de son poids, = 37.50, qui représente 1 volume, au poids, 100, d'un volume d'oxygène, dont la densité est 1,1056, on a  $100 : 1,1056 :: 37.50 : x$ . Dans ce cas  $x = 0,4146$ . Ce nombre exprime la densité calculée de la vapeur de carbone non condensée, et ce dernier nombre doit être préféré.

Dans l'acide carbonique, 1 volume de vapeur de carbone étant condensé en un 1/2 volume, sa densité est doublée, tandis que dans l'oxyde de carbone, où la condensation de la vapeur de carbone n'est que de 1/4 du volume, elle reste intermédiaire ou de 0,5528.

La composition de l'oxyde de carbone est alors représentée avant la combinaison par 2 volumes de vapeur de carbone, poids 75, et 1 volume de gaz oxygène, poids 100.

Après la combinaison, elle est représentée par :

Carbone gazeux, 1 1/2 volume, poids	0,8292
Oxygène                   1/2   —   —	1,1056
Total. . . . 2           —   —	1,9348

Et le nombre 1,9348 divisé par 2 donne, pour la densité calculée, 0,9674. La densité observée de l'oxyde de carbone est bien de 0,967.

En admettant avec Berzélius qu'un volume d'oxyde de carbone est formé d'un 1/2 volume d'oxygène sans condensation, et d'un 1/2 volume de vapeur de carbone à 0,846 de densité, aussi sans condensation, on commet évidemment une erreur, bien que la densité du gaz produit se trouve ainsi représentée. L'oxygène brûlé de l'oxyde de carbone est bien semblable à l'oxygène brûlé de l'acide carbonique, tandis que la vapeur de carbone qui n'a subi qu'une demi-combustion diffère de celle qui est entièrement brûlée.

On ne peut pas d'ailleurs expliquer l'oxyde de carbone par une

théorie de condensation, et l'acide carbonique par une autre; dans une combinaison progressive il doit y avoir progression dans la condensation. Nous terminerons par ce dernier rapprochement.

Avant la combinaison,  $C = 2$  volumes de vapeur.

Dans l'oxyde de carbone,  $C = 1 \frac{1}{2}$  — —

Dans l'acide carbonique,  $C = 1$  — —

Quant à l'oxygène, avant la combinaison il occupe 1 volume, et par la combinaison il se condense, dans les deux cas, en un  $\frac{1}{2}$  volume. La formule électro-chimique du carbone combustible,  $C\text{El}^2$ , explique ces différences, en la comparant à celle du gaz oxygène  $O\text{Et}$ ; en effet, dans les deux cas, l'oxygène est entièrement brûlé, l'oxyde de carbone devient  $CO\text{El}$ , et l'acide carbonique  $CO^2$ .

Les physiciens posent en général deux lois pour la combinaison des gaz dont les produits restent gazeux. La première est ainsi formulée : *Lorsque 2 volumes d'un gaz simple se combinent avec 1 volume d'un autre gaz simple, la combinaison qui en résulte occupe 2 volumes.*

C'est le cas de la combinaison de 2 volumes de gaz hydrogène à 1 volume de gaz oxygène qui donne 2 volumes de vapeur d'eau.

C'est aussi celui de la combinaison de 2 volumes de vapeur de carbone avec 1 volume de gaz oxygène.

Et enfin la combinaison de 2 volumes d'oxyde de carbone avec 1 volume de gaz oxygène se range encore dans la même catégorie; mais la combinaison de 2 volumes de vapeur de carbone à 2 volumes de gaz oxygène donnant 2 volumes d'acide carbonique est en désaccord avec la seconde loi qui dit : *Lorsque deux gaz simples se combinent à volumes égaux, la combinaison a lieu sans condensation.* Ces lois demandent, selon nous, à être revisées, surtout au point de vue des genres; car il est évident que deux gaz du même genre s'uniront sans combustion et sans condensation, tandis que des gaz de genres différents, en s'unissant, doivent toujours se condenser.

Ces questions de chimie moléculaire sont importantes, et nous y reviendrons à l'occasion de plusieurs autres composés gazeux formés par le soufre, le phosphore et le chlore.

COMBINAISONS D'OXYGÈNE, DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE,  
FORMANT DES ACIDES DOUBLES ET TRIPLES.

Les acides qui résultent de la combinaison de ces trois corps sont

nombreux ; mais à cause de leur origine nous ne devons les étudier que dans la chimie organique.

Ces composés ternaires oxiques ne diffèrent pas essentiellement des acides doubles et triples que nous trouverons à la suite des acides sulfureux, arsénieux, phosphoreux, etc. ; ils possèdent seulement un peu moins d'énergie, ce qui tient à ce que l'oxygène, dans ces acides organiques, n'est point arrivé à une proportion atomique double des atomes basiques. Nous citerons les formules de cinq de ces acides à l'appui de cette considération :

Acide oxalique  $C^2 H O^4$ .

Acide formique  $C^1 H^2 O^4$ .

Acide tartrique  $C^4 H^2 O^6$ .

Acide malique  $C^4 H^3 O^5$ .

Acide acétique  $C^4 H^4 O^4$ .

Par suite d'une théorie par laquelle on considère l'hydrogène des acides comme passé à l'état d'eau, théorie essentiellement fausse, selon nous, on a fait de l'acide oxalique le composé  $C^2 O^3 + HO$ , et on l'a placé en conséquence, en le considérant comme anhydre, entre l'oxyde de carbone  $C^2 O^2$  et l'acide carbonique  $C^2 O^4$ . Mais la puissance de l'acide oxalique indique assez que la formule théorique de l'acide anhydre  $C^2 O^3$  ne le représente pas. Avec cette formule, il serait évidemment plus faible que l'acide carbonique. Il contient 4 atomes d'oxygène et de plus 1 atome d'hydrogène à la base qu'on ne lui enlève pas à l'état de liberté ; car on peut le dessécher et le sublimer en vaisseau clos, sur un bain d'huile, sans altérer sa constitution. Berzélius et les chimistes qui ont adopté avec lui cette théorie *des acides anhydres* n'avaient pas bien étudié les propriétés de l'hydrogène comme base acidifiable ; mais l'acide hydrique existe, les acides doubles et triples par l'hydrogène ne sont pas contestables, et la science aujourd'hui doit en revenir aux faits dans toute leur simplicité. L'acide oxalique se présente comme un acide à base de carbone et d'hydrogène, et nous le considérerons comme tel, lorsque nous ferons l'étude des autres acides d'origine organique qui sont formés des mêmes éléments, unis dans d'autres proportions.

COMBINAISON DU BORE ET DE L'OXYGÈNE.

ACIDE BORIQUE.  $\text{BH}_3\text{O}^4$ .

B = 136,15 en poids et 4 volumes.

H = 12,50 — 4 —

$\text{O}^4$  = 400,00 — 8 —

Un atome 548,65 en poids et 16 volumes.

Le bore ne forme qu'une seule combinaison avec l'oxygène; elle constitue l'acide borique.

L'acide borique se trouve naturellement formé dans les terrains volcaniques, soit libre, soit combiné aux bases, le plus ordinairement avec la soude.

Le borate de soude, ou borax purifié, sert à préparer l'acide borique dans les laboratoires. Le procédé dont on se sert consiste à dissoudre le borax dans 2 1/2 parties d'eau bouillante et à précipiter l'acide borique par une addition d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur rougisso fortement le tournesol. Par le refroidissement on voit l'acide borique cristalliser en lames minces et se précipiter. Les cristaux étant égouttés et lavés, on les redissout dans l'eau bouillante pour les obtenir tout à fait purs par une seconde cristallisation.

L'acide borique cristallise en écailles brillantes et incolores. Il est sans odeur. Sa saveur est faible et légèrement acide. Nous le considérons comme un acide double dont la formule est  $\text{BHO}^4 + 2\text{HO}$ . Soumis à l'action du feu, il se fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis celle-ci se dégage; et en continuant de chauffer jusqu'au rouge, on obtient une masse liquide incolore pouvant être tirée en fils comme du verre, et qui, refroidie, se prend en une masse solide et transparente qu'on appelle le verre de borax. A cet état l'acide est altéré par la perte d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, et sa formule devient  $\text{BO}^3$ . Ce verre, exposé à l'air, ne tarde pas à perdre sa transparence et à se recouvrir d'une poussière blanche qui est de l'acide borique hydraté.

On peut déterminer la composition de l'acide borique en transformant un gramme de bore en acide borique par sa combustion dans l'air.

Cette composition est la suivante pour l'acide fondu :

Bore	31,22	1 atome.
Oxygène	68,78	3 atomes.
	<u>100,00</u>	

Mais cet acide fondu doit être un acide artificiel, et cet atome d'eau basique dont Berzélius signale la présence étant ajouté à la formule  $\text{BO}^3$ , donne  $\text{BO}^3 + \text{HO}$ , et en réalité  $\text{BH}, \text{O}^4$ . Un acide double à base de bore et d'hydrogène. L'acide borique simple serait donc isolé  $\text{BO}^3$ , mais celui que nous connaissons ne peut être pris que pour un acide double qu'on doit formuler ainsi en poids et en volumes :

B	poids 136,15	=	4 volumes.
H	— 12,50	=	4 —
$\text{O}^4$	— <u>400,00</u>	=	<u>8 —</u>
Poids total	548,65	=	16 volumes.

Sa densité dans les combinaisons neutres doit être alors 2.28.

La densité observée de l'acide borique cristallisé est 1.48, et celle de l'acide fondu 1.83, mais les acides libres possèdent toujours des volumes plus grands qu'à l'état neutre de combinaison.

Dans l'étude que nous avons faite de la densité du bi-borate de soude cristallisé et de quelques autres borates (page 118), nous avons donné la preuve de la densité 2.28 de l'acide borique combiné et des 4 volumes du bore.

#### COMBINAISONS DU SOUFRE ET DE L'OXYGÈNE.

Le soufre forme deux combinaisons principales avec l'oxygène qui sont l'acide sulfureux et l'acide sulfurique ; mais il existe cinq autres combinaisons qui s'obtiennent par l'addition d'un équivalent de soufre à l'acide sulfureux, et 1, 2, 3 ou 4 équivalents de soufre à l'acide sulfurique.

Nous étudierons d'abord l'acide sulfureux qui constitue le véritable acide simple du soufre et l'acide hyposulfureux, sa modification, pour arriver ensuite à l'acide sulfurique, qui constitue un acide double, et à ses dérivés.

ACIDE SULFUREUX.

L'acide libre  $\text{SO}^2$  Et.

Combiné et solide :

S. poids 200 = 4 volumes.

$\text{O}^2$  — 200 = 4 volumes.

---

Un atome, poids 400 = 8 volumes.

La combustion du soufre dans l'air ou dans le gaz oxygène donne pour produit le gaz acide sulfureux, reconnaissable par son odeur et par l'action qu'il exerce sur les organes de la respiration. Lorsqu'on brûle une allumette soufrée, il y a production d'acide sulfureux.

Dans les laboratoires, on prépare l'acide sulfureux en chauffant, dans une petite cornue de verre, un mélange intime de 6 parties de peroxyde de manganèse en poudre et de 1 partie de fleur de soufre. Le soufre enlève de l'oxygène au peroxyde et se transforme en gaz acide sulfureux, qu'on recueille sur le mercure en le faisant passer dans un flacon laveur où il se purifie.

On obtient aussi l'acide sulfureux par la voie humide, en chauffant au bain de sable, dans un ballon de verre, de la tournure de cuivre sur laquelle on a versé de l'acide sulfurique concentré et conduisant le gaz qui se dégage dans un flacon laveur dont l'eau retient l'acide sulfurique qui a pu se volatiliser, le gaz pur est recueilli sur le mercure. Tout autre métal, ne décomposant pas l'eau sous l'action de l'acide sulfurique, peut servir comme le cuivre; tels sont le mercure et l'antimoine.

L'acide sulfureux est un gaz incolore dont la densité, comparée à celle de l'air, est égale à 2,247. Mais on a remarqué que les gaz non permanents sous la pression atmosphérique s'écartent déjà de la loi de Mariotte, et que l'acide sulfureux s'en écarte notablement. On pourrait donc croire que sa densité serait moindre sans cette tendance à la liquéfaction. En effet, en cherchant la densité de la vapeur de soufre, non pas dans le soufre tenu en vapeur par le calorique, mais par ses

rapports de volume avec le carbone, l'hydrogène et l'oxygène à l'état solide de combinaison, on arrive à conclure que le soufre, dont l'atome pèse 200, et qui occupe 4 volumes à l'état solide par combinaison, comme l'hydrogène et le carbone, et deux fois le volume de l'atome d'oxygène solide, doit avoir, à l'état gazeux, le même volume qu'un atome d'hydrogène et que deux atomes d'oxygène, et subir les mêmes condensations par la combustion. Le gaz du soufre aurait alors absolument la même densité que le gaz oxygène, puisque le soufre possède un volume double pour un poids double; et en calculant la densité de l'acide sulfureux d'après cette donnée, on aurait :

1 volume d'oxygène gazeux, densité 1,1056

1 volume de vapeur de soufre, densité 1,1056

---

Donnant 1 volume d'acide, densité 2,2112

Cette densité revient à 2,247 par la tendance à la condensation.

La supposition qu'un volume d'oxygène est uni à un sixième de volume de vapeur de soufre, dont la densité est 6,654, avec condensation de ce sixième, n'est pas selon l'ordre ordinaire des phénomènes. Tous les acides simples, dont les bases ont 4 volumes primitifs, possèdent évidemment des volumes égaux d'oxygène et de base, à l'état gazeux comme à l'état solide de combinaison.

La condensation du gaz oxygène est donc la même dans tous ces acides, y compris l'acide sulfureux.

La composition de l'acide sulfureux peut se déterminer par synthèse, comme celle de l'acide carbonique. On remplit un ballon de gaz oxygène sur la cuve à mercure, et l'on introduit dans le gaz une capsule portant un morceau de soufre sur une tige de fer. Au moyen d'une forte loupe ou d'un miroir ardent, on enflamme ce soufre qui brûle et convertit une portion du gaz oxygène en acide sulfureux; néanmoins le volume du gaz contenu dans le ballon ne varie point. On en conclut qu'un volume de gaz acide sulfureux renferme un volume de gaz oxygène, et comme la condensation de l'oxygène brûlé est toujours de moitié, nous en concluons que le soufre, amené à l'état gazeux par sa combustion, occupe un demi-volume, et l'oxygène un demi-volume, ainsi que nous l'avons dit plus haut.



ACIDES DOUBLES PAR LA COMBINAISON DU SOUFRE ET DE  
L'HYDROGÈNE A L'OXYGÈNE.

ACIDE SULFURIQUE.  $\text{SH}_2\text{O}^4$ .

Nous venons de voir que, par la combustion du soufre dans l'air ou dans le gaz oxygène, on obtenait l'acide sulfureux  $\text{SO}_2$ , acide faible, mais bien défini et résistant aux plus hautes températures sans se décomposer. Nous avons étudié auparavant l'acide hydrique,  $\text{HO}^2$ , acide simple également, de peu de puissance, facilement décomposable par la chaleur, mais tendant à s'unir aux autres acides pour se fortifier, et nous retrouvons dans l'acide sulfurique ces deux composés qui, par cette alliance, constituent l'un des acides les plus puissants.

Établissons d'abord comment on peut reconnaître que telle est la véritable constitution de l'acide sulfurique.

Les chimistes ont distingué depuis longtemps plusieurs sortes d'acide sulfurique :

1° L'acide sulfurique concentré ordinaire, dont la formule, prise sans idée théorique préconçue, est  $\text{SHO}^4$ . Cet acide s'unit directement aux bases; il jouit d'une grande fixité. Il peut cependant être distillé à une température de  $325^\circ$  sans altération. Il s'unit à l'eau dans plusieurs proportions, mais sans changer de nature; car il peut être séparé de cette eau par la concentration au feu et reprendre sa composition première  $\text{SHO}^4$ , dont le point d'ébullition reste constant.

2° L'acide sulfurique fumant, qu'on retire du sulfate de fer desséché à une haute température, dit acide de Nordhausen, et qui contient environ moitié d'acide fumant et moitié d'acide naturel.

3° L'acide fumant pur, dit acide sulfurique anhydre, qui se prépare en chauffant avec précaution, dans une cornue de verre, l'acide sulfurique fumant de Nordhausen et recueillant la partie extrêmement volatile dans un petit ballon entouré de glace, où elle se condense sous la forme de longues aiguilles blanches brillantes. Cet acide concret fond à  $25^\circ$  et bout à  $35^\circ$ . Exposé à l'air, il répand d'épaisses fumées blanches en se combinant avec la vapeur d'eau de l'atmosphère et retombe, sous forme de nuages, à l'état d'acide sulfurique ordinaire,

ne se volatilisant plus qu'à la température de  $325^{\circ}$ . L'acide fumant pur a pour formule  $\text{SO}^3$ . Mis en contact avec les oxydes desséchés des divers sulfates, il ne reconstitue pas ces sulfates ; il faut préalablement qu'il ait été ramené par une addition d'eau à l'état d'acide concentré.

N'est-il pas évident que l'acide  $\text{SHO}^4$ , auquel on a enlevé par la chaleur H et O dont la combinaison a produit un atome d'eau, n'est qu'un acide altéré par la chaleur, et que ce produit  $\text{SO}^3$ , qui diffère tant de l'acide concentré, se reconstitue en acide naturel lorsqu'il trouve l'équivalent d'eau HO. Si l'acide  $\text{SO}^3$  était un acide simple, pourquoi ne se produirait-il pas par la combustion vive du soufre dans le gaz oxygène.

L'erreur dans laquelle on est tombé de nos jours, sur la constitution de l'acide sulfurique et sur celle des acides azotique, phosphorique, oxalique, etc., tient évidemment à l'usage de traiter toujours les sels à haute température, sans distinguer l'hydrogène et l'oxygène qu'on arrache ainsi à leur constitution, de l'eau solidifiée par la cristallisation, qui s'enlève avec facilité ; mais, après l'étude comparée des volumes de tous les acides, il n'est plus possible de persister dans cette théorie tout artificielle des acides anhydres, qu'on trouve constamment en contradiction avec les phénomènes. L'acide  $\text{SO}^3$  doit être considéré comme un simple dérivé de l'acide sulfurique naturel.

En effet, nous avons démontré, dans le quatrième mémoire de l'introduction, que tous les acides simples qui se forment par la combustion directe des métalloïdes, possèdent 8 volumes, dont 4 volumes d'oxygène et 4 volumes de base. L'acide sulfurique, dans les sels non altérés par le feu, au lieu de 8 volumes, en occupe 16 ; il possède donc à lui seul  $\text{SHO}^4$ , c'est-à-dire  $\text{SO}^2$  et  $\text{HO}^2$ , les deux acides simples de 8 volumes, et constitue un acide double ; comme les acides azotique et phosphorique, qui possèdent 24 volumes, constituent des acides triples.

Pour tous ceux qui examineront la question sous toutes ses faces, il n'y aura pas à douter de la véritable constitution des acides simples, doubles, ou triples, qui possèdent avec 1, 2 et 3 atomes basiques, 2, 4 et 6 atomes d'oxygène.

Dans leurs combinaisons aux oxydes  $\text{M}^2\text{O}$ , nous avons constaté déjà que le point de neutralité n'est au degré monobasique que pour

d'eau, produit un développement de chaleur, il y aurait même danger à verser l'eau dans l'acide; on doit, pour opérer ce mélange, donner un mouvement à l'eau et verser l'acide en filet. Le mélange de 612,50 parties d'acide sulfurique pur à 112,50 parties d'eau en poids, qui constitue 1 atome d'acide et 1 atome d'eau, produit un fort dégagement de calorique, et, après le refroidissement, la densité est 1,78. Cet acide  $\text{SHO}^4 + \text{HO}$  est remarquable, en ce qu'il jouit de la propriété de cristalliser, à une température voisine de  $0^\circ$ , en gros cristaux, qui persistent tant que la température n'est pas au-dessus de  $+6^\circ$ .

On peut déterminer la composition de l'acide sulfurique en examinant la quantité d'acide concentré qu'on obtient d'une quantité connue de soufre. Par les méthodes rigoureuses, 200 grammes de soufre donnant 612,50 d'acide, on en conclut que la formule  $\text{SH}_2\text{O}^4$  exprime bien sa composition.

A l'état solide par combinaison, l'acide sulfurique occupe constamment 16 volumes spécifiques formant les volumes primitifs de ses composants.

S	poids 200	= 4 volumes.
H	— 12,50	= 4 —
O <sup>4</sup>	— 400	= 8 —
<hr/>		
Total.	. 612,50 pour 16 volumes.	

La densité calculée de l'acide solide est alors égale à 61,25 divisé par 24, ou = 2,55.

L'acide sulfurique combiné aux bases fixes, tels que les oxydes de fer, de plomb, de baryte, etc., s'altère assez facilement dans sa composition par l'action du feu. C'est ainsi que le sulfate de plomb naturel  $\text{Pb}^2\text{O}$ ,  $\text{SHO}^4$ , chauffé, en vue de le dessécher complètement, passe à la composition  $\text{Pb}^2\text{O}$ ,  $\text{SO}^3$ , par le dégagement de  $\text{HO}$ , et que le sulfate de baryte subit la même modification.

Le sulfate de fer, ou vitriol vert, a pour formule  $\text{Fe}^2\text{O}$ ,  $\text{SHO}^4 + 6\text{HO}$ ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur sur des plaques de fonte, il perd d'abord ses 6 équivalents d'eau de cristallisation, et ensuite, à une température plus élevée, une partie de l'acide du sulfate s'altère en perdant de l'hydrogène et de l'oxygène à l'état d'eau. Une autre partie cède de l'oxygène au protoxyde de fer  $\text{Fe}^2\text{O}$  et le transforme en

peroxyde  $\text{Fe}^4 \text{O}^3$  et se dégage à l'état d'acide sulfureux, il en résulte un sulfate anhydre  $\text{Fe}^2 \text{O} \cdot \text{SHO}^4$  mélangé d'un sous-sulfate de peroxyde  $\text{Fe}^4 \text{O}^3 \text{SO}^3$ . Et si la calcination était suffisamment prolongée, tout le sel serait altéré; mais en Saxe on ne pratique qu'une demi-calcination en vue d'obtenir un acide contenant seulement un sixième d'acide fumant.

Pour obtenir cet acide, on place l'oxyde calciné dans des petites cornues en terre, semblables à des bouteilles, que l'on dispose par rangs dans un fourneau de galère; au col de chaque cornue on adapte un petit récipient contenant déjà de l'acide sulfurique concentré ordinaire, et l'on chauffe pour opérer la distillation de l'acide, qui a lieu à une température peu élevée, attendu que le peroxyde de fer retient faiblement l'acide avec lequel il est combiné. Le même récipient, toujours garni du même acide, sert à condenser le produit de quatre distillations successives, et c'est cet acide sulfurique, mélangé d'acide fumant, qui constitue l'acide de Nordhausen dont on se sert en teinture pour dissoudre l'indigo et teindre en bleu de Saxe.

En chauffant dans une cornue de verre l'acide fumant de Saxe, ou celui qu'on prépare en France en distillant de l'acide sulfurique sur du peroxyde de fer, on obtient facilement la séparation de l'acide fumant  $\text{SO}^3$  qu'on recueille dans un petit ballon entouré de glace et de sel où il vient se condenser en longues aiguilles blanches. Cet acide altéré, qu'on a improprement appelé acide sulfurique anhydre, devient liquide à  $25^\circ$  et bout à  $35$ ; il est tellement avide d'eau, ou plutôt des éléments de l'eau, que si l'on en projette quelques gouttes dans ce liquide, elles produisent le bruit du fer rouge qu'on plonge dans l'eau. Le mélange de 81,7 parties d'acide fumant pur et de 18,3 d'eau reconstitue à l'instant 100 parties d'acide sulfurique naturel dans son plus grand état de concentration; mais la chaleur produite est si grande, que l'acide est réduit en vapeur et que le ballon, dans lequel on opère le mélange, vole en éclats.

D'après Hess, la chaleur produite par un atome d'acide naturel étendu de 6 atomes d'eau qu'on mélange à une plus grande quantité d'eau, étant prise = 1; celle qu'on obtient en diluant un acide  $\text{SHO}^4 + 2 \text{HO}$  = 2; pour l'acide  $\text{SHO}^4 + \text{HO}$ , elle est = 3; pour l'acide  $\text{SHO}^4$ , elle est = 5, et celle que produit l'acide dit anhydre  $\text{SO}^3$  avec un volume d'eau suffisant = 13.

Comment expliquer la chaleur produite par ces mélanges? Il n'y a pas réellement combustion, car la combinaison a lieu entre des corps brûlés : mais l'acide sulfurique  $\text{SH}_2\text{O}^2$ , en passant à la modification  $\text{S}_2\text{O}^2$ , a dû remplacer H par Et., et O par El. l'acide modifié ayant pour formule réelle  $\text{SEt}_2\text{O}^2\text{El}$ , et la combinaison de ces deux éléments inpondérables, au moment où ils sont chassés par  $\text{HO}$ , donne un atome de chaleur par atome d'acide, qui s'ajoute au calorique latent abandonné par l'eau par suite de sa condensation.

Ou voit, en effet, par l'étude des densités des mélanges d'acide et d'eau, que chaque équivalent d'eau apporte dans le composé les 6 volumes de l'eau solide par combinaison. Ainsi la densité 1,35 de l'acide  $\text{SH}_2\text{O}^2$  libre, indique qu'il occupe 23 volumes environ par atome; tandis que l'acide  $\text{SH}_2\text{O}^2 + \text{HO}$ , ayant pour densité 1,78, occupe 23 volumes, et que l'acide  $\text{SH}_2\text{O}^2 + 2\text{HO}$ , ayant 1,632 de densité, occupe 34 volumes. L'eau liquide possédant 7 1/2 volumes par atome, c'est donc une perte de 1 1/2 volume qui correspond, selon nous, à l'abandon de sa chaleur latente de liquéfaction.

Le même abandon de chaleur a lieu lorsque l'eau s'unit à la chaux vive avec laquelle elle se solidifie.

Dans le mélange d'acide sulfurique naturel et d'eau il n'y a donc pas création de chaleur, mais seulement le dégagement d'un calorique combiné, tandis que le mélange de la modification  $\text{SO}^2$  et d'eau doit amener la formation d'une forte proportion de chaleur s'ajoutant à celle que l'eau met en liberté.

L'acide sulfurique attaque un grand nombre de métaux, tantôt en se décomposant en partie pour l'oxydation du métal, et d'autres fois, surtout lorsqu'il est étendu d'eau, en amenant la décomposition de l'eau dont l'hydrogène passe à l'état de gaz et se dégage, tandis que l'oxygène s'unit au métal. Le fer et le zinc sont dans ce dernier cas. Nous avons décrit cette réaction en traitant de la préparation du gaz hydrogène, à la page 264.

L'acide sulfurique, combiné aux oxydes métalliques, peut être quelquefois chassé de ses combinaisons par une distillation sèche à haute température, comme nous l'avons expliqué pour le sulfate de fer; mais, dans le plus grand nombre des cas, la température nécessaire pour cette séparation est trop élevée pour que l'acide puisse être obtenu sans décomposition; on obtient alors de l'acide sulfureux et du gaz oxygène.

La fabrication en grand de l'acide sulfurique s'opère maintenant dans des chambres de plomb, dont la principale peut avoir environ mille mètres cubes de capacité; elle est précédée de deux chambres de moindres dimensions, qui portent le nom de *tambours en tête*, et suivie de deux autres nommées *tambours en queue*. Cette disposition a pour but de favoriser le contact et la réaction des gaz qui doivent engendrer l'acide sulfurique. Ainsi que nous l'avons dit, ces gaz sont : l'acide sulfureux, l'acide azotique, la vapeur d'eau et le gaz oxygène de l'air.

La manière de produire l'acide azotique a varié : pendant longtemps on brûlait du soufre mélangé de nitre, et le produit de la combustion était porté à l'intérieur des chambres; mais une portion de l'acide azotique se trouvait ainsi détruite et ramenée à l'état de gaz azote en pure perte; il a donc paru préférable de produire de l'acide azotique à part et de l'envoyer dans la première chambre au contact de l'acide sulfureux, ou, plus économiquement encore, de mélanger au soufre 6 ou 7 pour 100 d'azotate de soude en mouillant le mélange d'une quantité suffisante d'acide sulfurique à 50 ou 55°, afin que tout l'acide azotique fût chassé avec l'acide sulfureux au moment où la combustion du soufre donne une chaleur suffisante pour la réaction. La vapeur d'eau est lancée dans les chambres d'une manière constante au moyen de générateurs, et l'air y est appelé par un tirage suffisant pour le faire circuler; nous avons donné plus haut la théorie des réactions qui s'opèrent entre ces corps pour la production de l'acide sulfurique, dont la plus importante est celle qui a lieu entre l'acide sulfureux et l'acide azotique; la réaction de ces deux acides forme l'acide sulfurique, c'est un fait qui se vérifie par un simple mélange. En effet,  $\text{SO}^2 + \text{AzH}^2, \text{O}^6 = \text{SH}, \text{O}^4 + \text{AzH}, \text{O}^4$ . C'est un atome d'acide hydrique  $\text{HO}^2$  qui a été enlevé à l'acide azotique par l'acide sulfureux, et non un simple atome d'oxygène, comme on le suppose ordinairement. Et la preuve, c'est que le gaz oxygène ne change pas l'acide sulfureux en acide sulfurique. Si l'acide sulfureux, l'eau et le gaz oxygène donnent, avec le temps et par l'action de la lumière, de l'acide sulfurique, c'est que, sous l'influence de l'acide et de la lumière, l'acide hydrique s'est formé par la suroxygénation de l'eau. Les réactions qui ont lieu entre l'acide hypoazotique  $\text{AzH}, \text{O}^4$ , l'oxygène de l'air et la vapeur d'eau, ont pour effet de reformer de l'acide azotique, et par conséquent ne sont que secondaires.

ACIDE DITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE,  $S^2H, O^6$ .

L'acide hyposulfurique est représenté par une combinaison de l'acide sulfureux  $SO^2$  à l'acide sulfurique  $SHO^4$ , atome pour atome. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux sur du peroxyde de manganèse bien pulvérisé et tenu en suspension dans l'eau. On s'aperçoit, tant que le liquide est tenu froid par un moyen quelconque, que l'acide sulfureux a perdu son odeur, et quand l'opération est terminée, le liquide se trouve contenir en dissolution un hyposulfate de protoxyde de manganèse. La réaction qui s'est opérée peut être ainsi représentée :  $2 SO^2 + Mn^2 O^3 + HO = S^2H, O^6 + Mn^2 O$ . Deux atomes d'acide sulfureux se sont combinés avec 1 atome d'acide hydrique formé par  $HO + O$ , pour constituer l'acide  $S^2HO^6$ , lequel s'est uni au protoxyde  $Mn^2 O$ .

La théorie admise d'un acide anhydre  $S^2 O^5$  ne paraît nullement fondée ; on ne connaît pas l'acide dithionique à l'état anhydre, disent les auteurs, mais bien l'acide  $S^2 O^5 + HO$ . C'est donc pour nous l'acide triple ou avec 3 atomes de base et 6 atomes d'oxygène, qui possède 24 volumes dans ses combinaisons ; à ce titre le nom d'acide dithionique, indiquant un produit spécial, lui convient mieux que celui d'acide hyposulfurique qui n'indique qu'une modification de l'acide sulfurique.

Si la réaction de l'acide sulfureux sur le peroxyde de manganèse hydraté s'opère à chaud, la combinaison a lieu entre un atome d'acide sulfureux  $SO^2$  et un atome de deutoxyde hydraté  $MnO^2 HO$ , et l'on obtient du sulfate de manganèse  $SHO^4, MnO$ .

Ordinairement on trouve, après la réaction, qu'il s'est formé du sulfate et du dithionate de manganèse, et dans le but d'isoler l'acide dithionique, on traite la liqueur filtrée par une dissolution de baryte caustique, qui précipite l'oxyde de manganèse et forme un sulfate insoluble qui se précipite et un dithionate de baryte qui reste en dissolution, et qu'on obtient en le faisant cristalliser par évaporation à une douce chaleur. Ce sel étant dissous de nouveau dans l'eau, on verse dans la dissolution de l'acide sulfurique étendu en s'arrêtant juste au moment où l'acide cesse de produire du trouble ; toute la baryte du dithionate se trouve ainsi précipitée à l'état de sulfate, et il ne reste

dans la liqueur que l'acide dithionique, qu'on concentre sous le récipient de la machine pneumatique jusqu'à ce que sa densité soit égale à 1,347. Lorsque la concentration dépasse ce point, ou lorsqu'elle s'opère à l'aide de la chaleur, l'acide dithionique se décompose bientôt en acide sulfureux qui se dégage et en acide sulfurique qu'on retrouve dans la capsule.

Lorsqu'on fait réagir un sulfate quelconque sur la solution de dithionate de baryte, on obtient une double décomposition qui donne du sulfate de baryte insoluble et un dithionate en dissolution. Le sulfate employé doit être dissous et versé avec précaution tant qu'il se forme un précipité, sans aller au delà.

#### ACIDE TRITHIONIQUE, $S^3H, O^6$ .

Cet acide, auquel on donne aussi le nom d'hyposulfurique mono-sulfuré, s'obtient en formant un bisulfite de baryte et le mettant digérer pendant plusieurs jours avec de la fleur de soufre à la température de 50° environ. On obtient ainsi un sel cristallisé en longues aiguilles blanches qui est le trithionate de baryte.

L'acide trithionique, isolé par l'acide sulfurique et concentré sous le récipient de la machine pneumatique, s'obtient à l'état d'un liquide sirupeux, qui se décompose très-facilement par la chaleur en acide sulfureux, acide sulfurique et soufre. Il est donc rationnel de le considérer comme la réunion d'un atome de soufre à l'acide dithionique.

#### ACIDE TÉTRATHIONIQUE, $S^4H, O^6$ .

Lorsqu'on fait réagir de l'iode sur une solution d'hyposulfite de baryte, le sel cède à l'iode la moitié du barium qu'il possède, deux équivalents d'acide hyposulfureux restent alors unis à un atome d'oxyde de barium, mais ils sont en présence d'un atome d'oxygène et de l'eau de la solution, et il en résulte l'acide tétrathionique ayant pour formule  $S^4H, O^6$ , qu'on peut isoler de la baryte comme les acides précédents. Cet acide, qu'on doit à MM. Fordos et Gelis, donne, lorsqu'on le décompose par la chaleur, de l'acide sulfureux, du soufre et de l'acide sulfurique.



ACIDE PENTATHIONIQUE,  $S^5 H, O^6$ .

Cet acide s'obtient en décomposant du chlorure de soufre par l'acide sulfureux en solution, ou simplement par l'eau. On l'obtient encore en faisant agir de l'acide sulfhydrique sur une dissolution aqueuse d'acide sulfureux.

Cet acide obtenu en solution dans l'eau, peut être concentré par une douce chaleur et amené à la densité 1,370.

Il est incolore, inodore, d'une saveur aigre, amère et astringente; uni à la baryte, il donne un sel cristallisé dont l'analyse a servi à déterminer sa composition.

En donnant à cet acide la formule  $S^5 O^5 + HO$ , on remarque qu'il est isomère avec l'acide hyposulfureux  $S^2 O^2$ , bien qu'il se comporte différemment avec les bases; mais avec la formule  $S^5 H, O^6$ , résultant de la réunion de 3 atomes de soufre avec un équivalent d'acide dithionique, on conçoit facilement pourquoi les sels de ces deux acides sont si différents: c'est qu'en effet, ils ne sont nullement identiques et on en acquiert la preuve en constatant que cet acide, en se décomposant par une chaleur modérée, donne de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du soufre.

L'un des points essentiels de la chimie théorique consiste à bien reconnaître d'abord les véritables formules des composés, car cette connaissance peut seule jeter de la lumière sur les questions.

On voit qu'ici le lien qui groupe le soufre et l'oxygène en acide pentathionique est un atome d'hydrogène. Lorsque nous trouverons des composés qui se présenteront comme les multiples de composés plus simples, bien qu'ils en diffèrent par leurs propriétés, nous aurons donc à rechercher s'il n'y a pas un lien méconnu de ce groupement apparent d'un grand nombre d'atomes de deux genres; car, sans ce lien, les corps tendent toujours à former l'union la plus simple.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM ET DE L'OXYGÈNE.

Le sélénium forme avec l'oxygène un acide simple, l'acide sélénieux, et un acide double, l'acide sélénique.

ACIDE SÉLÉNIEUX,  $\text{Se, O}^2$ .

La combustion du sélénium dans le gaz oxygène donne toujours pour produit de l'acide sélénieux, comme le soufre donne de l'acide sulfureux. Pour obtenir l'acide sélénieux par la combustion du sélénium, on opère dans un tube recourbé en V tenu en communication avec une petite cornue donnant du gaz oxygène par la décomposition du chlorate de potasse. Le sélénium étant introduit, on chauffe la courbure du tube qui le contient et on le voit brûler dans le courant de gaz oxygène avec une flamme d'un vert bleuâtre, en même temps que l'acide sélénieux qui se produit vient se condenser en longues aiguilles blanches cristallisées à la partie supérieure du tube.

On peut également acidifier le sélénium à chaud par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentré ; l'acide sélénieux qui se produit étant peu volatil, il suffit de chasser les autres corps par l'évaporation pour obtenir celui-ci sous forme d'une masse blanche.

L'acide sélénieux est très-avide d'eau et très-soluble dans ce liquide; l'acide cristallisé en aiguilles contient de l'eau de cristallisation, mais si on le chauffe, il se fond sous forme d'une croûte demi-transparente et devient anhydre longtemps avant de se volatiliser.

L'acide sélénieux étant un acide simple comme l'acide sulfureux, doit posséder le même volume atomique dans ses combinaisons neutres et solides ; c'est-à-dire 8 volumes, dont 4 pour le sélénium et 4 pour l'oxygène.

L'acide sélénieux est décomposé par les métaux d'une facile oxydation, comme le zinc et le fer, et le sélénium se précipite. Il est également décomposé par l'acide sulfureux, et ce dernier moyen de décomposition sert à son analyse.

ACIDE SÉLÉNIQUE,  $\text{Se H, O}^4$ .

Cet acide a été découvert en 1827 par Mitscherlich, qui l'obtint en faisant détoner du sélénium avec du nitre ; avant cette découverte, l'acide sélénieux était appelé acide sélénique.

On prépare maintenant l'acide sélénique en chauffant dans un creuset un mélange de sélénium ou de séléniure de plomb et de ni-

trate de potasse, le produit est un séléniate de potasse soluble qu'on purifie par plusieurs cristallisations et qu'on décompose ensuite par une dissolution de nitrate de plomb, pour obtenir du séléniate de plomb insoluble. L'acide sélénique est séparé du plomb en mettant le séléniate de plomb en suspension dans l'eau et le soumettant à l'action d'un courant de gaz hydrogène sulfuré ; il se forme du sulfure de plomb qui se précipite et de l'acide sélénique qui reste dissous dans l'eau et que l'on concentre par la chaleur. Lorsque l'acide sélénique bouillant a atteint la température de  $280^{\circ}$ , il a acquis le plus grand degré de concentration qu'il puisse prendre sans se décomposer ; l'acide sélénique concentré a la consistance de l'acide sulfurique, il est incolore, aère et caustique, sa densité est égale à 2,60, et il a pour formule de composition  $\text{Se H, O}^4$ , ce qui a fait supposer qu'il contenait un atome d'eau ; mais tout démontre qu'il n'en est rien. L'acide sélénique est un acide double comme l'acide sulfurique dont il a les propriétés énergiques.

Le fer, le zinc et d'autres métaux sont dissous par l'acide sélénique avec dégagement d'hydrogène. Les séléniates ressemblent beaucoup aux sulfates correspondants, tant par la forme cristalline que par la couleur et les propriétés. Cependant les séléniates se distinguent des sulfates en ce qu'ils détonent avec le charbon chauffé au rouge, et en ce qu'ils dégagent du chlore lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

L'acide sélénique est représenté par les poids et les volumes suivants, à l'état solide de combinaison :

Se	poids 491	=	4 volumes.
H	— 12,50	=	4 —
O <sup>4</sup>	— 400	=	8 —
Poids total 903,50		=	16 volumes.

Sa densité calculée est alors 3,76.

Berzélius constate que l'acide sélénieux peut être obtenu facilement à l'état anhydre et que l'acide sélénique retient toujours un atome d'eau par atome d'acide. Cette différence suffirait pour prouver la fausseté de la théorie généralement adoptée sur la constitution des acides sulfurique et sélénique, qui sont dans le même cas par rapport

aux acides sulfureux et sélénieux, quand même toutes les autres considérations ne viendraient pas le démontrer en même temps.

#### COMBINAISONS DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGÈNE.

Le phosphore et l'oxygène forment quatre combinaisons, dont trois acides et un oxyde.

Les trois acides, qui ne sont pas simples, peuvent être ainsi représentés :

- 1° L'acide phosphorique,  $P^3 H, O^6$ ;
- 2° L'acide phosphoreux,  $P^3 H, O^4$ ;
- 3° L'acide hypophosphoreux,  $P^2 H, O^2$ .

La double proportion du phosphore  $P^2$ , poids 400 et 8 volumes, s'empare d'un atome d'hydrogène pendant sa combustion toutes les fois que cet élément est en présence, ainsi qu'on le voit dans les formules de ces trois acides naturels. On peut cependant combiner le phosphore à l'oxygène et obtenir des produits qu'on a nommés acides anhydres du phosphore ; mais ces combinaisons ne peuvent être ni dissoutes dans l'eau, ni combinées, sans se transformer en acides naturels. Ils n'en sont donc que les dérivés, et la théorie d'après laquelle on les représente comme les véritables acides du phosphore, faillit évidemment dans cette application comme dans les autres.

#### ACIDE PHOSPHORIQUE, $P^3 H, O^6$ .

L'acide phosphorique est le seul produit véritablement complet de la combustion du phosphore dans l'oxygène et dans l'air, et les acides phosphoreux et hypophosphoreux n'en sont que deux modifications obtenues en combinant le phosphore à des quantités insuffisantes d'oxygène ; car ces acides passent eux-mêmes à l'état d'acide phosphorique aussitôt qu'ils retrouvent l'oxygène nécessaire.

L'acide phosphoreux ne peut donc pas être comparé aux acides sulfureux ou sélénieux, qui sont des acides simples et les produits directs de la combustion du soufre et du sélénium dans l'air ou dans le gaz oxygène. Jusqu'ici, l'acide simple du phosphore ne paraît pas pouvoir être obtenu. A quoi cela peut-il tenir ? Le phosphore s'obtient en désoxygénant de l'acide phosphorique par le charbon,

mais le phosphore n'est-il pas lui-même, ainsi que tout le démontre, un acide par l'électrile. Dans la décomposition de l'acide phosphorique, chaque atome d'oxygène a dû être remplacé par un atome d'électrile, de même que l'atome d'hydrogène a pu être remplacé par un atome d'éthérile, et le phosphore de nos laboratoires serait alors formé de  $P^2 Et, El^6$ . Cette formule, qui s'accorde très-bien avec les propriétés du phosphore libre, nous paraît probable et elle explique en même temps pourquoi le phosphore libre et solide ne possède que 1,76 de densité, quand dans les phosphates neutres il a pour densité 3,33; et pourquoi ensuite sa combustion régénère l'acide triple  $P^2 H O^4$  avec l'air humide, et l'acide  $P^2 O^5$  dans l'air sec.

En effet, par la combustion du phosphore dans l'oxygène sec, on trouve l'équation suivante :  $P^2 Et, El^6 + O^5 Et^3 = P^2 Et, O^5 El + 5 C^*$ .

D'après les principes que nous avons posés, la combustion est une double décomposition dans laquelle des éléments pondérables prennent la place des éléments impondérables de même genre. Or, 5 atomes d'oxygène ont pu remplacer 5 atomes d'électrile; mais l'atome d'éthérile étant resté uni à  $P^2$  et un sixième atome d'électrile qui lui correspond, la combustion n'a pu être complète. Si, au contraire, un atome d'eau,  $H O$ , est mis en présence du produit  $P^2 Et, O^5 El$ , l'atome d'éthérile remplacé par  $H$  s'unit au dernier atome d'électrile remplacé par  $O$ , et il se produit l'acide  $P^2 H, O^6$  tandis que le sixième atome de calorique se dégage.

Il y aurait sans doute de la présomption à vouloir tout approfondir et tout expliquer, cependant il est encore un point obscur sur lequel la théorie que nous venons d'exposer semble aussi jeter quelque lumière. Ce point est relatif à la différence de volatilité qui existe entre les acides dits anhydres et leurs acides complets : c'est surtout pour l'acide sulfurique que cette différence est très-sensible. En effet, l'acide sulfurique modifié  $SO^3$  est très-volatil, il bout à  $35^\circ$  et l'acide  $SH, O^4$  n'atteint son point d'ébullition qu'à  $325^\circ$ ; cependant l'élément  $HO$  est très-volatil lui-même, et si les composés étaient réellement de même nature, le second devrait au contraire être le plus volatil à raison de son atome d'hydrogène. Mais l'acide  $SO^3$ , obtenu par l'altération de l'acide  $SH, O^4$ , doit contenir un atome d'éthérile qui a remplacé  $H$  et un atome d'électrile qui a remplacé  $O$ ; sa formule est donc  $S Et, O^3 El$ ,

c'est alors un corps renfermant des éléments impondérables et d'une autre nature que l'acide  $\text{SH}_2\text{O}^4$ . L'acide phosphorique  $\text{P}^3\text{O}^5$ , d'après Schécle et Davy, est volatil à la chaleur rouge, tandis que l'acide  $\text{P}^3\text{H}_2\text{O}^6$  est fixe, et nous trouverons par la suite d'autres exemples du même phénomène dont l'explication n'était pas possible jusqu'ici et qui le devient en admettant, ce qui paraît prouvé, que les corps impondérables de même genre prennent la place des corps pondérables dans les décompositions, comme les corps pondérables se substituent aux corps impondérables dans l'acte de la combustion.

On obtient facilement de l'acide phosphorique en disposant une grande cloche pleine d'air sur une assiette recouverte d'une légère couche d'eau, et plaçant dessous quelques fragments de phosphore enflammés dans une petite capsule. L'acide phosphorique coule bientôt en gouttes le long de la cloche et vient se réunir dans l'assiette ou on le recueille pour le concentrer, par l'évaporation de l'eau surabondante, dans une capsule de platine. Cette évaporation peut être poussée jusqu'à la chaleur rouge et la transformation de l'acide en une masse vitreuse sans lui enlever l'atome d'hydrogène et d'oxygène qui complète sa constitution d'acide triple  $\text{P}^3\text{H}_2\text{O}^6$ .

Lorsqu'au lieu d'air humide on emploie de l'air sec pour brûler le phosphore, il se forme de l'acide, dit anhydre, qui vient se déposer sous forme de poussière blanche sur la cloche et dans l'assiette, où on peut le recueillir pour le conserver dans un flacon bien sec et bouché à l'émeri. Cet acide, produit à sec, est très-avide d'eau; pendant qu'on le recueille, il absorbe déjà la vapeur d'eau contenue dans l'air qui circule à sa portée, et si l'on tarde à le recueillir, il se transforme en acide phosphorique complet et devient liquide.

Lorsqu'on projette cet acide anhydre dans l'eau, il y produit un bruit semblable à celui que produirait un fer rouge mis au contact de l'eau, et la réaction qui s'opère est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. Ce calorique qui se produit sans qu'il y ait une véritable combustion, puisque l'eau est déjà un corps brûlé, ne s'explique que par l'hypothèse citée plus haut et par le dégagement du calorique de liquéfaction de l'eau, dont les éléments entrent dans l'acide comme parties constituantes.

On prépare également l'acide phosphorique en faisant réagir l'acide azotique étendu sur le phosphore. On opère ordinairement dans une

cornue de verre, dont un ballon, plongé dans un liquide froid, reçoit le col. On introduit dans cette cornue une partie de phosphore pour quatre parties d'acide nitrique fumant étendu de huit parties d'eau. On chauffe d'abord pour opérer la dissolution du phosphore et l'on voit se dégager des vapeurs rutilantes qui annoncent la décomposition de l'acide nitrique par le phosphore. Avec de l'acide nitrique concentré, l'action serait trop vive et pourrait amener la rupture de l'appareil et des accidents graves. Une portion de l'acide nitrique distille sans décomposition et se rend dans le ballon, ce qui oblige à cohober. Enfin, lorsque le produit contenu dans la cornue a pris une consistance sirupeuse par suite de la seconde distillation, on l'en retire pour le concentrer entièrement dans une capsule de platine.

L'acide phosphorique, ainsi concentré et porté au rouge, a pour formule  $P^3 H, O^6$ , il est sous forme de masse vitreuse. On lui suppose ordinairement un atome d'eau formant 11,2 pour 100 de son poids, et, par suite de cette théorie erronée, on lui donne la formule  $P^3 O + HO$ .

Cet acide vitreux constitue l'acide phosphorique primitif; mais il est susceptible de deux modifications lorsqu'on le dissout dans l'eau.

La première modification s'obtient en mettant l'acide *a* primitif en présence d'une quantité d'eau formant un atome d'eau par atome d'acide. Cette modification *b* prend la forme cristalline.

La seconde modification *c* de l'acide phosphorique prend naissance en mettant en présence de l'acide vitreux, *a*, une quantité d'eau formant 2 atomes par atome d'acide; ce mélange étant tenu sous une cloche se convertit en une masse cristalline.

On distingue alors l'acide phosphorique libre sous trois états définis:

L'acide primitif *a*  $P^3 H, O^6$ ;

L'acide phosphorique *b*  $P^3 H, O^6 + HO$ ;

L'acide phosphorique *c*  $P^3 H, O^6 + 2HO$ .

En réalité, l'acide *b* n'est qu'un produit de transition n'ayant pas de stabilité; c'est l'acide *a* entré en combinaison avec la moitié de l'eau qui lui est nécessaire pour cristalliser.

L'acide *c* est le seul qui s'unisse aux bases avec l'énergie qui caractérise l'acide phosphorique ordinaire. Cet acide, naturellement solide et fixe, paraît ne pas avoir toute sa liberté d'action tant qu'il ne possède pas ses deux atomes d'eau en combinaison.

Lorsqu'on sature de l'acide phosphorique *c* par du carbonate de soude, on obtient du phosphate de soude bibasique, dont la réaction est alcaline et qui a pour formule,  $2\text{Na}^4\text{O}, \text{P}^2\text{H}^6 + 24\text{HO}$ . Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, fond dans son eau de cristallisation, perd 24 atomes d'eau successivement, et, la chaleur n'étant pas trop élevée, il reste à l'état de phosphate anhydre  $2\text{Na}^4\text{O}, \text{P}^2\text{H}^6$ . En cet état, s'il est redissous dans l'eau et cristallisé de nouveau, il reproduit le phosphate primitif. Mais s'il a été soumis à une température assez haute pour lui faire subir la fusion ignée, un atome d'hydrogène sur deux se dégage de l'acide phosphorique, entraînant avec lui un atome d'oxygène, et le sel ainsi altéré reste avec la formule  $2\text{Na}^4\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5 + 2\text{Na}^4\text{O}, \text{P}^2\text{H}^6$ . Ce phosphate, altéré par la chaleur, est entièrement différent du sel primitif, et, en le dissolvant et le faisant cristalliser, on ne régénère plus le phosphate naturel, mais un phosphate particulier auquel on a donné le nom de pyrophosphate.

Enfin si l'on ajoute au phosphate de soude bibasique naturel en dissolution un excès d'acide phosphorique, on obtient un phosphate simple cristallisé  $\text{Na}^4\text{O}, \text{P}^2\text{H}^6 + 2\text{HO}$ , et ce sel, chauffé fortement, perd d'abord son eau de cristallisation, puis successivement tout l'hydrogène de l'acide avec autant d'atomes d'oxygène.

Ce produit qui a pour formule  $\text{Na}^4\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5$ , et auquel on a donné le nom de métaphosphate de soude, est encore plus altéré que le pyrophosphate, car dissous dans l'eau il ne peut plus cristalliser. Il possède d'ailleurs un caractère distinctif, c'est celui de coaguler le blanc d'œuf, ce que ne font pas les autres phosphates naturels, ou moins altérés.

En partant de la théorie de l'acide phosphorique anhydre  $\text{P}^2\text{O}^5$ , que nous ne croyons pas fondée, on a considéré l'acide *a*  $\text{P}^2\text{H}, \text{O}^6$  comme un acide monohydraté  $\text{P}^2\text{O}^5 + \text{HO}$ ; l'acide *b* comme un bihydrate  $\text{P}^2\text{O}^5 + 2\text{HO}$ ; et l'acide *c* comme un trihydrate ou phosphate d'eau tribasique  $\text{P}^2\text{O}^5 + 3\text{HO}$ , en établissant la correspondance des phosphates monobasiques, bibasiques et tribasiques à ces trois hydrates; mais ces rapprochements et ces classifications ne sont pas justes, car les acides des sels calcinés que l'on compare aux acides phosphoriques *a* et *b* ne sont pas semblables, ainsi que nous l'avons vu. Dans l'acide altéré d'un métaphosphate tout l'hydrogène est éliminé. Dans l'acide du pyrophosphate, obtenu par une calcination moins forte, moitié de l'hydrogène de l'acide s'est dégagé avec un nombre égal d'atomes d'oxy-



gène, tandis que dans les acides *a* et *b*, l'acide phosphorique conserve toujours sa formule entière  $P^2H,O^6$ , ou  $P^2H,O^6 + HO$ .

Il existe cependant des phosphates monobasiques, bibasiques et tribasiques; mais ces sels ne diffèrent entre eux que parce qu'ils ont été formés dans des conditions différentes et ils contiennent tous le même acide, de même qu'ils peuvent être tous ramenés au même type. Ainsi on obtient le phosphate bibasique 2 ( $Na^4O$ ),  $P^2H,O^6$  en ajoutant du carbonate de soude à une solution de phosphate acide de chaux filtrant et évaporant la liqueur, et ce sel obtenu en beaux cristaux, étant redissous et sursaturé par un excès de carbonate de soude, donne le phosphate tribasique 3 ( $Na^4O$ ),  $Ph^2H,O^6$ . Enfin si l'on ajoute au phosphate primitif bibasique un excès d'acide phosphorique, on obtient, en concentrant la liqueur, un phosphate monobasique  $Na^4O$   $P^2H,O^6$ . Ce sont les trois séries de phosphates qu'il conviendra d'étudier en traitant des sels.

On ne peut objecter que les sels formés par les acides *a*, *b*, *c* et les bases, diffèrent entre eux, car les conditions d'union ne sont pas les mêmes; et d'ailleurs les phosphates monobasiques et bibasiques, produits par les acides *a* et *b*, passent avec une grande facilité à l'état de phosphate tribasique, tandis que les métaphosphates, obtenus par le feu et les pyrophosphates même, ne reviennent plus au type naturel. Si donc nous nous occupons des pyrophosphates et des métaphosphates, ce sera pour les étudier comme phosphates altérés, bien distincts des trois séries de phosphates naturels.

L'acide phosphorique, dans son union aux bases, démontre bien la réalité de la constitution que nous lui avons donnée; nous avons appelé l'acide carbonique, avec 1 atome de base et 2 d'oxygène, acide simple; l'acide sulfurique, avec 2 atomes de base et 4 atomes d'oxygène, acide double; l'acide phosphorique, avec 3 atomes de base et 6 atomes d'oxygène, acide triple, et nous voyons qu'on peut en effet obtenir de l'union de ces acides aux bases, des carbonates monobasiques, des sulfates bibasiques et des phosphates tribasiques. Nous avons vu également qu'un acide simple possède le plus souvent 8 volumes, un acide double 16 volumes, et l'acide phosphorique, comme acide triple, 24 volumes (p. 114 et 115). Il règne donc une parfaite harmonie entre toutes les parties de la théorie naturelle que nous suivons.

ACIDE PHOSPHOREUX,  $P^3H_3O^4$ .

L'acide phosphoreux s'obtient en brûlant le phosphore dans une quantité d'oxygène insuffisante pour le transformer en acide phosphorique, ou encore en le laissant se brûler de lui-même à basse température. Pour préparer cet acide on prend des tubes de verre d'égale grandeur ouverts des deux bouts, mais effilés en pointe à la partie inférieure, et après avoir déposé dans chacun d'eux un bâton de phosphore, on les dispose dans un entonnoir de verre sur un bocal contenant de l'eau. Ce bocal repose sur un plateau et doit être recouvert d'une cloche de verre ayant une ouverture à la partie supérieure. De cette manière le phosphore se combine à l'oxygène de l'air, sans que la température puisse s'élever et le produit gazeux descend par son poids dans le flacon où il se dissout dans l'eau. Toutefois, l'acide phosphoreux, qu'on obtient ainsi au bout de quelques jours, contient toujours un peu d'acide phosphorique qui s'est produit en même temps.

Pour obtenir de l'acide phosphoreux pur, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore. On obtient 1 atome d'acide phosphoreux, plus 3 atomes d'acide chlorhydrique qu'on élimine par la concentration à chaud. L'acide phosphoreux étant à l'état sirupeux, on peut le faire cristalliser en continuant sa concentration sous le récipient de la machine pneumatique : il donne ainsi le composé  $Ph^2HO^4 + 2H_2O$ .

Un procédé plus commode, inventé par Eusèbe Droguet, consiste à renfermer le phosphore dans un vase cylindrique étroit avec de l'eau chaude qui le tient fondu, et à le faire traverser par un courant de gaz chlore amené par un tube plongeant au fond du vase. Le chlore s'unit au phosphore, mais l'eau en présence est décomposée et il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique. L'opération se termine comme il est indiqué plus haut. Un excès de chlore produirait de l'acide phosphorique, il faut donc dans cette opération savoir arrêter à temps son dégagement.

L'acide phosphoreux qu'on obtient en brûlant le phosphore dans une quantité limitée d'air sec, a pour formule en éléments pondérables  $P^2O^3$ , il est volatil et se condense en poudre blanche ; lorsqu'on expose cette poudre à l'air humide, elle s'enflamme et donne de l'acide phosphorique.

La formule  $P^3O^3$  est admise jusqu'ici comme la véritable formule de l'acide phosphoreux, et l'acide  $P^2HO^4$  est considéré comme un hydrate; mais cet hydrate, comme tout le démontre, est l'acide phosphoreux entièrement constitué, tandis qu'avec la formule  $P^2O^3$  il a perdu  $HO$  et reçu pour complément un atome d'éthérile, qui tient la place de l'atome d'hydrogène, et un atome d'électrile remplaçant l'atome d'oxygène. Ces éléments impondérables sont d'ailleurs accusés par la volatilité du produit, et par le calorique qui se dégage lorsqu'on le mélange avec de l'eau.

L'acide phosphoreux cristallisé  $P^2HO^4 + 2HO$ , soumis à l'action du feu, se fond dans son eau de cristallisation et se décompose ensuite en donnant du phosphore et de l'acide phosphorique; le phosphore libre, en réagissant sur l'eau de cristallisation, donne encore de l'acide phosphorique, mais en même temps du gaz hydrogène phosphoré qui se dégage en bulles enflammées. Quand l'eau manque la masse entière s'enflamme.

L'acide phosphoreux en dissolution absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en acide phosphorique. Aussi pour le conserver est-on obligé de le concentrer et de l'enfermer dans des flacons bouchés à l'émeri.

La composition de l'acide phosphoreux ne diffère de celle de l'acide phosphorique que par la quantité d'oxygène, car la base des deux acides est dans l'un comme dans l'autre  $P^2H$ . L'oxygène  $O^1$  du premier acide indique un acide double, dans lequel l'atome double  $P^2$  n'est entré que comme un atome simple faute d'oxygène, et la tendance de l'acide phosphoreux à passer à l'état d'acide phosphorique indique que ce n'est pas à l'acide sulfureux qu'on peut le comparer, mais plutôt à l'acide hyposulfurique. Si l'acide simple du phosphore  $PO^2$  ou  $P^2O^4$  était connu, ce serait donc celui qu'on devrait nommer acide phosphoreux, tandis qu'on devrait appeler l'acide  $P^2H, O^4$  acide hypophosphorique.

L'acide phosphoreux se combine aux oxydes et donne des phosphites avec ceux qui retiennent fortement l'oxygène, mais il réduit tous ceux qui cèdent facilement leur oxygène en passant à l'état d'acide phosphorique. Tous les phosphites sont d'ailleurs transformés en phosphates par la chaleur.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.  $P^2HO^2$ .

L'acide hypophosphoreux avec la formule  $P^2O$  qu'on lui donne ordinairement est une véritable anomalie ; mais si la formule de l'acide est prise dans les hypophosphites, on trouve que cet acide est inséparable de  $HO$ , qu'on suppose être un atome d'eau, et que sa véritable formule est  $P^2HO^2$ , c'est-à-dire la base de l'acide phosphorique, plus 2 atomes d'oxygène.  $P^2H$  remplissent donc dans cet acide le rôle d'un seul atome.

L'acide hypophosphoreux se prépare en faisant bouillir du phosphure de baryum avec de l'eau dans un vase de verre, il en résulte un hypophosphite de baryte soluble qu'on sépare par la filtration ; il suffit ensuite d'ajouter de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte et obtenir l'acide hypophosphoreux en dissolution dans l'eau. Il doit être concentré avec précaution jusqu'à ce qu'il commence à prendre la consistance de sirop. Chauffé plus longtemps, il se décompose en hydrogène phosphoré qui se dégage, en phosphore régénéré et en acide phosphorique. Il ne cristallise pas. Sa solution dans l'eau est mordante et franchement acide.

L'acide hypophosphoreux est avide d'oxygène, il ramène à l'état métallique les oxydes de mercure, de cuivre et tous les oxydes qui retiennent faiblement leur oxygène ; il s'unit aux alcalis et aux oxydes terreux. Sa capacité de saturation est celle des acides simples, ou de la valeur de un atome de protoxyde pour un atome d'acide. Cette capacité de saturation est aussi celle que nous devons lui attribuer d'après sa composition.

Les trois acides du phosphore ont en effet des capacités de saturation parfaitement en rapport avec les quantités d'oxygène qu'ils contiennent : l'acide phosphorique naturel au maximum de saturation, avec six atomes d'oxygène, forme des sels tribasiques ; l'acide phosphoreux avec quatre atomes d'oxygène, des sels bibasiques ; l'acide hypophosphoreux avec deux atomes d'oxygène, des sels monobasiques.

OXYDE DE PHOSPHORE.  $P^4O$ .

Le premier degré d'oxydation du phosphore, connu sous le nom

d'oxyde de phosphore, s'obtient dans le résidu du phosphore brûlé sous forme d'une poudre rouge.

On obtient cet oxyde plus pur et en plus grande quantité en dissolvant du phosphore à l'eau chaude dans une éprouvette et faisant passer au travers un courant de gaz oxygène, la combustion du phosphore sous l'eau a lieu avec lumière, et le produit est de l'acide phosphorique en dissolution dans l'eau et de l'oxyde de phosphore en flocons rougeâtres qui surnagent. Cet oxyde est recueilli sur un filtre, bien lavé et séché rapidement avec du papier joseph ; il est ensuite traité par le sulfure de carbone pour le débarrasser du phosphore libre qu'il contient, puis lavé et séché de nouveau.

L'oxyde de phosphore vu en masse est rouge et devient jaune par la pulvérisation, il n'a ni odeur ni saveur. Chauffé dans le vide, ou dans les gaz azote et hydrogène, il n'est point altéré par une température de 300°, mais à 400, il se décompose en phosphore qui distille et en acide phosphorique fixe. Abandonné à l'air, l'oxyde de phosphore en absorbe l'oxygène et se transforme en acide phosphorique.

L'oxyde de phosphore pulvérulent paraît avoir pour formule  $P^4 O$ . Il est indifférent ; mais M. Leverrier a fait connaître en 1837 un hydrate de cet oxyde qu'il formule par  $P^4 O + 2HO$  et qui jouit de la propriété de s'unir aux bases comme un acide faible.

#### COMBINAISONS DE L'ARSENIC ET DE L'OXYGÈNE.

L'arsenic forme avec l'oxygène deux combinaisons, qui présentent une grande analogie de composition avec les acides phosphoreux et phosphorique.

##### ACIDE ARSÉNIEUX. $As^3, O^3$ .

La combustion de l'arsenic dans un courant d'air ou dans le gaz oxygène donne pour produit de l'acide arsénieux, connu dans le commerce sous le nom d'arsenic blanc. On l'obtient en grand pendant le grillage des minerais arsénifères de cobalt et de nickel ; et aussi de l'arsénio-sulfure de fer appelé miskipel. Les vapeurs provenant de ce grillage, en traversant de longs canaux pratiqués horizontalement les uns au-dessus des autres, déposent l'acide arsénieux sous forme d'une poudre blanche. Cette poudre, étant soumise de

nouveau à la sublimation dans des vases de fonte fortement chauffés, se purifie, et le produit, sublimé par suite de la haute température, se prend en une masse vitreuse; incolore et transparente, qu'on brise après le refroidissement.

L'acide arsénieux ainsi préparé est d'une assez grande pureté; mais, exposé à l'air, il prend bientôt une teinte laiteuse qui lui ôte toute transparence, sans qu'on puisse trouver dans sa composition de différence sensible à l'analyse. On remarque seulement une légère augmentation de volume; le poids spécifique de l'acide vitreux étant, d'après Guibourt, de 3,7985; tandis que celui de l'acide laiteux est égal à 3,699.

Il existe également des différences entre les propriétés chimiques de ces deux modifications de l'acide arsénieux. L'acide laiteux est plus soluble dans l'eau; 100 parties d'eau bouillante dissolvent 9,68 d'acide vitreux et 11,47 d'acide laiteux, et quand les dissolutions sont ramenées à une température de 15°, la liqueur chargée d'acide vitreux en retient 1,78, et celle d'acide opaque 2,9. La dissolution d'acide vitreux rougit le papier de tournesol; celle de l'acide laiteux paraît plutôt douée d'une réaction alcaline. L'acide arsénieux peut, en outre, prendre deux formes cristallines ne dépendant pas l'une de l'autre, et qui sont : l'octaèdre régulier et le prisme droit rhomboïdal ou ses dérivés. Il est par cette raison considéré comme dimorphe. Nous croyons toutefois qu'une différence de composition, amenée par des corps impondérables, existe entre ces acides qui diffèrent également par la cristallisation comme par les propriétés. Les observations suivantes, rapportées par Berzélius, en donnent une indication.

« Si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur de l'acide arsénieux vitreux en poudre, celui-ci s'échauffe un peu, sans qu'il y ait combinaison de l'acide à l'alcali, car l'eau enlève l'ammoniaque et laisse la poudre avec toutes les propriétés de l'acide laiteux. Dans ce cas, le dégagement de chaleur paraît provenir de ce que l'ammoniaque a déterminé le passage d'une modification isomérique à l'autre. » M. H. Rose constate également qu'en dissolvant jusqu'à saturation l'acide vitreux dans de l'acide chlorhydrique bouillant; on obtient par le refroidissement l'acide octaédrique, et que, si l'expérience se fait dans l'obscurité, chaque noyau de cristal qui se forme est accompagné d'un jet lumineux; si la cristallisation est accélérée par

l'agitation du flacon, les jets lumineux deviennent tellement nombreux que la pièce où l'on opère en est sensiblement éclairée. L'acide arsénieux opaque dissous dans l'acide chlorhydrique n'émet aucune lumière en cristallisant. Ce sont là évidemment les signes de changements dans la constitution électro-chimique de l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux n'est pas un acide simple complet, puisqu'il ne possède que 3 atomes d'oxygène pour 2 atomes de base, ainsi qu'on le voit dans sa formule  $\text{As}^2 \text{O}^3$ . Il faudrait un quatrième atome d'oxygène pour le compléter. Ses propriétés s'accordent, du reste, avec cette composition, car l'acide arsénieux est un acide faible qui se combine difficilement avec les bases salifiables. Il forme toutefois quelques arsénites bibasiques.

Le volume normal de l'acide arsénieux doit être calculé d'après ses éléments :

$$\begin{array}{rcl} \text{As}^2 & 937.50 & = 8 \text{ volumes,} \\ \text{O}^3 & 300 & = 6 \text{ —} \\ \hline \text{Total} & 1237.50 & \text{pour 14 volumes.} \end{array}$$

Sa densité calculée est alors de 5,89.

En s'unissant aux bases, il se peut toutefois que l'acide incomplet  $\text{As}^2 \text{O}^3$ , s'unissant à  $\text{HO}$ , devînt l'acide double  $\text{As}^2 \text{H}, \text{O}^4$ . Le double atome d'arsenic jouant le rôle d'un seul atome basique, comme le double atome de phosphore dans l'acide phosphoreux, cet acide aurait alors 20 volumes et la densité 4,50. L'étude des arsénites décidera cette question.

Les propriétés toxiques de l'acide arsénieux sont bien connues; sa saveur est âcre et nauséabonde, et excite la salivation; introduit, même en faible proportion, dans l'estomac, il attaque la membrane muqueuse sur laquelle il produit des taches brunes, et donne la mort après de vives souffrances.

L'hydrate de peroxyde de fer et la magnésie calcinée sont considérés comme les meilleurs contre-poisons de l'acide arsénieux. Ils agissent en se combinant au poison et forment avec lui des composés insolubles. Le peroxyde de fer hydraté s'obtient en précipitant un sel de peroxyde de fer par le carbonate de soude et lavant avec soin le précipité. La magnésie calcinée ne doit pas avoir été trop forte-

ment chauffée pendant sa préparation ; elle se combinerait alors plus difficilement à l'acide arsénieux. Toutefois, avant d'administrer les liquides contenant ces antidotes, on doit d'abord provoquer des vomissements pour expulser le plus possible du poison ingéré.

L'acide arsénieux se volatilise, sans se fondre, au-dessous de la chaleur rouge ; sa vapeur est inodore s'il n'y a pas décomposition ; mais si l'acide arsénieux est projeté sur des corps désoxydants, comme les charbons ardents ou la tôle rougie, il donne des vapeurs d'arsenic métallique ayant l'odeur d'ail.

#### ACIDE ARSÉNIQUE. $\text{As}^3\text{H}_3\text{O}_6$ .

L'acide arsénique ne peut s'obtenir par la combustion directe de l'arsenic ; mais l'acide arsénieux, produit de la combustion directe, étant traité par l'eau régale en excès, passe à un degré supérieur d'oxygénation qui constitue un acide triple. D'après Scheele, les proportions sont, pour 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique concentré de 1,2 poids spécifique et 24 parties d'acide nitrique pesant 1,25. Le mélange doit être distillé dans un vase de verre jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance sirupeuse, et chauffé ensuite dans un creuset de platine sans atteindre à la chaleur rouge, mais de manière à chasser les acides nitrique et chlorhydrique et à dessécher le résidu. Ce résidu desséché constitue l'acide arsénique  $\text{As}^3\text{O}_6$ , produit altéré qu'on dissout difficilement dans l'eau, tandis que l'acide naturel est très-soluble ; mais une fois dissous, l'altération disparaît, et la liqueur donne, par l'évaporation lente de l'eau, de gros cristaux d'acide arsénique  $\text{As}^3\text{H}_3\text{O}_6$ , plus de l'eau de cristallisation.

L'acide arsénique est blanc ; sa réaction est très-acide ; il est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux.

L'acide arsénique chauffé au rouge sombre donne une masse fondue formée d'acide arsénique et d'acide arsénieux, qui peuvent être séparés par leur différence de solubilité dans l'eau. Si l'acide arsénique est chauffé plus fortement encore, il se transforme totalement en eau, en acide arsénieux qui se sublime et en gaz oxygène. L'acide arsénique, lorsqu'il a été saturé par un alcali, est précipité en rouge brique par l'azotate d'argent.



L'acide arsénique dissous dans l'eau est décomposé par l'acide sulfureux, il se produit de l'acide sulfurique et de l'acide arsénieux. Cette réaction explique la constitution réelle de l'acide arsénique; car l'acide sulfureux, on le sait, n'est pas transformé en acide sulfurique lorsqu'il ne rencontre que de l'oxygène, mais bien, comme dans les chambres de plomb, lorsqu'il peut enlever à un acide double ou triple un atome d'acide hydrique, et c'est précisément cet atome d'acide hydrique qu'il enlève à l'acide arsénique, comme l'acide arsénieux l'avait pris à l'acide azotique pour se constituer à l'état d'acide arsénique.

Les arsénates sont de tous points comparables aux phosphates; on les considère comme bibasiques; mais on obtient aussi un arséniate tribasique en traitant l'arséniate neutre de soude par l'hydrate de soude.

L'acide arsénique doit donc être considéré comme un acide triple ayant pour formule  $\text{As}^3\text{H}_3\text{O}^6$ , avec les poids et les volumes suivants :

As <sup>3</sup>	937.50	=	8	volumes.
H	12.50	=	4	—
O <sup>6</sup>	600	=	12	—
	<hr/>		<hr/>	
	1550.00	=	24	volumes.

Densité calculée, dans les arsénates neutres, 4,30.

#### COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Acide silicique.  $\text{SiH}_3\text{O}^6$ .

Silice.  $\text{Si}_2\text{O}^3$ .

Ces deux combinaisons du silicium avec l'oxygène ont été considérées jusqu'ici comme identiques, bien que leurs propriétés, comme leur composition, aient été signalées, par Berzélius et par beaucoup d'autres chimistes, comme parfaitement distinctes. N'admettant pas cette identité, nous donnons à celui des composés qui manifeste les propriétés actives d'un acide le nom d'acide silicique, et au second composé, celui de silice, en donnant à ce nom une acception limitée.

ACIDE SILICIQUE.  $\text{Si H, O}^4$ .

L'acide silicique se trouve à l'état de liberté dans la nature, où il constitue les minéraux connus sous les noms de résinite, d'opale, de gayserite et d'hyalite. On attribue la formation de plusieurs de ces composés à des dépôts de silice gélatineuse.

Ces corps sont caractérisés par leur insolubilité dans les acides et leur solubilité dans les dissolutions alcalines bouillantes très-concentrées. Ils diffèrent en ceci du cristal de roche, des agates, du grès, du silex et des autres variétés de quartz qui, donnant à l'analyse la composition  $\text{Si O}^2$ , sont insolubles dans les acides et dans les dissolutions alcalines bouillantes et concentrées.

Dans les laboratoires, on prépare l'acide silicique par les procédés suivants : On chauffe fortement dans un creuset de platine 1 partie de sable ou de cristal de roche pulvérisé avec 4 parties de carbonate de potasse ; après l'expulsion de l'acide carbonique, le silicate alcalin qui s'est formé, étant refroidi, est traité par l'acide chlorhydrique étendu, qui décompose le silicate et dissout l'acide silicique ainsi dilué ; la dissolution est filtrée, puis évaporée à sec, et de ce dépôt l'acide silicique, devenu insoluble, peut être extrait en lui enlevant par l'eau les sels solubles de potasse, et par l'acide chlorhydrique concentré les divers oxydes métalliques qu'il tient en mélange. Lavé de nouveau à l'eau et desséché dans le vide ou dans l'air sec, cet acide silicique se présente sous l'aspect d'une poudre blanche légère et douce au toucher.

La composition de cet acide silicique obtenu par précipitation et desséché dans le vide ou dans l'air sec est bien constatée par les analyses de divers chimistes et correspond, selon eux, à la formule  $\text{Si O}^2 \text{HO}$ . Elle correspond donc également à la formule  $\text{Si H, O}^4$ , que nous croyons plus rationnelle.

Le volume et la densité normales de l'acide silicique, calculés d'après cette formule, sont les suivants :

Si	poids 266,74	=	4 volumes.
H	— 12,50	=	4 volumes.
O <sup>4</sup>	— 400	=	8 volumes.
Poids total	679,14	pour 16 volumes.	
Densité calculée	2,83.		

Nous chercherons la confirmation de ce volume et de cette densité dans l'examen des silicates. La densité de l'acide silicique libre est moindre, elle égale 2,10 à 2,20; mais nous savons qu'il doit en être ainsi, et que c'est une conséquence de sa formule électro-chimique  $\text{Si HO}^4 + \text{Et}^2$ .

En dissolvant un silicate alcalin dans une petite quantité d'eau chaude, et traitant cette solution concentrée par l'acide chlorhydrique, versé avec modération, on obtient l'acide silicique en flocons gélatineux qu'on peut séparer par filtration. La propriété de former un hydrate gélatineux avec l'eau chaude, même après avoir été desséché, est encore un des caractères distinctifs de l'acide silicique. Enfin ce qui distingue surtout l'acide silicique  $\text{Si HO}^4$ , de la silice  $\text{Si O}^2$ , c'est qu'il se combine aux bases par la voie humide et forme des silicates.

L'acide silicique, desséché à une température de 110 à 120°, perd la moitié de son hydrogène et l'oxygène correspondant; son double atome est alors représenté par  $\text{Si H, O}^4 + \text{Si, O}^2$ ; mais il revient dans l'eau chaude à sa composition première.

Les propriétés de l'acide silicique actif ne sont détruites que par la calcination.

#### SILICE. $\text{Si O}^2$ .

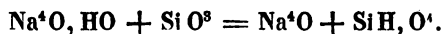
La silice produite par la calcination de l'acide silicique est blanche, rude au toucher, insoluble et infusible au feu de forge; mais elle peut être fondue par le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, en globules incolores.

La silice naturelle est très-répondue sur toute la surface de la terre. Elle constitue le cristal de roche, quartz hyalin, remarquable par ses beaux cristaux incolores, formés habituellement par un prisme à six pans terminé par des pyramides à six faces; l'améthiste, ou quartz violet coloré par le manganèse; la sardoine, quartz jaune coloré par le peroxyde de fer; et d'autres variétés, telles que les agates, les silex, le jaspe et le grès.

Le quartz qui constitue toutes ces variétés de minéraux, si répandus dans la nature, est tout à fait insoluble dans les acides, il n'est pas même soluble dans une dissolution de potasse concentrée et bouillante, et c'est à ce dernier caractère qu'on reconnaît la véritable

silice, dite anhydre, ayant pour formule  $\text{SiO}^2$ . C'est seulement par la fusion dans les hydrates de potasse et de soude, qu'on opère à la chaleur rouge dans un creuset d'argent, qu'on obtient l'union de la silice, ainsi transformée en silicates alcalins solubles.

Par cette dernière opération, la silice a été ramenée à l'état d'acide silicique aux dépens d'un atome d'eau de l'hydrate de potasse ou de soude. En effet, par l'action des acides, même les plus faibles, sur la solution d'un silicate alcalin ainsi obtenu, l'acide silicique se précipite à l'état de gelée. La réaction entre un atome d'hydrate de soude et un atome de silice est alors celle-ci :



La densité du quartz cristallisé le plus pur, le cristal de roche, est 2,65. Il devient électrique par le frottement. Il possède la réfraction double. Sa dureté est très-grande, car il raye le verre et l'acier.

La densité calculée du quartz, d'après la composition  $\text{Si O}^2$ , serait 3,77 ; mais les corps libres doivent être pris avec leurs formules électro-chimiques.

L'acide silicique, qu'on rencontre dans le kaolin et dans l'argile, mélangé à l'alumine et à différents oxydes, possédant la formule  $\text{Si HO}^4$ , donne des pâtes liées et onctueuses avec l'eau, et perd totalement cette propriété par la calcination. Cette observation de l'état premier des kaolins et des argiles et de leur transformation par l'action du feu, devient pour nous l'explication de la fabrication des porcelaines et poteries diverses.

Jusqu'ici la transformation des argiles en poteries n'a pas fait question ; on ne s'est pas demandé pourquoi cette matière, si facilement miscible à l'eau, devenait un corps dur, insoluble, gardant sa forme ; comment une masse de terre devenait tuile ou brique ; c'était l'effet de la cuisson. Cette transformation, qui rend tant de services à l'humanité, ne paraissait pas susceptible d'une autre explication. Est-ce donc autre chose que la réduction par le feu de l'acide silicique  $\text{Si H}, \text{O}^4$ , en silice  $\text{Si}, \text{O}^2$  ? Évidemment la transformation des argiles en poteries et des kaolins en porcelaines n'a pas d'autre cause.

# OXACIDES DOUBLES ET TRIPLES AYANT A LA BASE UN CORPS OXIQUE,

L'oxygène ne s'unit pas seulement aux métalloïdes basiques pour former les acides que nous venons d'étudier, mais il forme encore des oxacides doubles et triples qui présentent le phénomène singulier d'un corps élémentaire oxique à la base. Il ne faut pas croire cependant que ce corps oxique, chlore, brome, iode et azote, soit directement combiné à l'oxygène, comme on l'affirme jusqu'ici, et joue positivement le rôle de base; l'observation attentive des composés fait voir, au contraire, que cet élément oxique est uni d'abord avec un élément basique, ordinairement l'hydrogène, et que l'oxacide se forme par l'union de ce composé à l'oxygène.

Dans les bases des acides chlorique, bromique et iodique, le chlore, le brome et l'iode figurent pour deux atomes; les formules électrochimiques de ces corps libres  $\text{Cl}^2 \text{Et}$ ,  $\text{Br}^2 \text{Et}$ ,  $\text{I}^2 \text{Et}$ , les constituent en atomes conjugués, et ces deux atomes sont combinés à un seul atome d'hydrogène qui a remplacé l'atome d'éthérile. On obtient ainsi les acides triples  $\text{Cl}^2 \text{H}, \text{O}^6$ ,  $\text{Br}^2 \text{H}, \text{O}^6$ ,  $\text{I}^2 \text{H}, \text{O}^6$ , qui ne peuvent se préparer directement et ne possèdent que fort peu de stabilité, précisément parce qu'ils contiennent à la base deux atomes oxiques et seulement un atome basique.

Toutefois, dans la formation des acides perchlorique et périodique, les atomes de chlore et d'iode semblent se dédoubler, ou du moins s'unir chacun à deux atomes d'hydrogène; ce qui donne les formules  $\text{Cl}^2 \text{H}^2, \text{O}^8$ , et  $\text{I}^2 \text{H}^2, \text{O}^8$ , dont on peut faire  $\text{ClH}, \text{O}^4$ ;  $\text{IH}, \text{O}^4$ , ou des acides doubles. Il est remarquable, en effet, que ces acides, qu'on représente ordinairement par  $\text{Cl}^2 \text{O}^7$  et  $\text{I}^2 \text{O}^7$ , jouissent de plus de stabilité que les acides chlorique et iodique; ce qui s'explique par la constitution réelle de ces acides. Ainsi l'acide chlorique est un acide triple n'ayant dans son radical qu'un atome basique sur trois, et l'acide dit perchlorique est, en réalité, un acide double possédant à la base un atome basique sur deux.

L'acide azotique ou nitrique, acide triple, ainsi que nous le verrons, diffère un peu de composition avec les acides chlorique, bromique et iodique, sans doute par la raison que l'azote mixte n'a pas ses atomes

conjugués, mais la formule simple  $AzEt$ . Son radical paraît formé par un atome d'azote uni à deux atomes d'hydrogène, ce qui lui donne la constitution  $AzH^2, O^0$ . Cette formule de l'acide azotique, qui diffère notablement de la formule adoptée  $AzO^5$ , se justifie parfaitement par l'examen de l'acide libre ou combiné, ainsi que nous l'avons fait voir dans l'introduction en démontrant qu'il occupe 24 volumes dans les nitrates, et que ce volume total se décompose par 4 volumes d'azote, 8 volumes d'hydrogène et 12 volumes d'oxygène. L'acide azotique ne possède donc qu'un atome d'élément oxique sur trois dans son radical, et sa stabilité, beaucoup plus grande que celle des acides chlorique, perchlorique, etc., est bien en rapport avec cette composition.

En constatant la constitution des acides doubles et triples qui possèdent des éléments oxiques à la base, unis à l'hydrogène, nous ne prétendons pas que les dérivés de ces acides doivent tous posséder des bases analogues; nous croyons même reconnaître dans quelques-uns de ces acides, comme dans l'acide chloreux  $Cl^2O^3$ , que les deux atomes de chlore sont unis directement aux trois atomes d'oxygène; mais en même temps nous constatons, par les propriétés du composé, son peu de stabilité et les éléments qu'il donne lorsqu'on le décompose par la pile, que le chlore en se combinant a conservé son état mixte exprimé par  $Cl^1Et$ , et que l'atome d'hydrogène de l'acide chlorique a été remplacé par un atome d'éthérile, lequel sert de lien à la combinaison du chlore et de l'oxygène comme l'hydrogène qu'il a remplacé.

Nous avons constaté déjà ce principe d'électro-chimie, savoir, que l'éthérile se substitue à l'hydrogène dans certains composés et l'électrile à l'oxygène. C'est ainsi que la décomposition de l'acide sulfureux  $SO^2$ , par la pile, donne le soufre oxique  $SEl^1$ , la substitution de deux atomes d'électrile à deux atomes d'oxygène, un véritable acide par l'électrile, comme l'acide sulfureux est un acide par l'oxygène. C'est le soufre cristallisable soluble dans le sulfure de carbone, s'unissant aux bases pour former des sulfures et occupant dans ces composés 6 volumes par atome, tandis que le soufre neutre  $SEl$  constitue le soufre amorphe, insoluble, et que le soufre simple  $S$  n'occupe que 4 volumes dans les sulfites et les sulfates (pages 105 à 112). Beaucoup d'autres observations viennent à l'appui du même principe.

### COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Deux corps oxiques ne pouvant se saturer doivent produire des acides dans tous leurs degrés de combinaison; c'est, en effet, ce qu'on remarque par l'union du chlore à l'oxygène.

Les cinq combinaisons du chlore et de l'oxygène les mieux définies sont les suivantes :

- 1° Acide hypochloreux  $\text{Cl}^1\text{O}$ ;
- 2° Acide chloreux  $\text{Cl}^2\text{O}^3$ ;
- 3° Acide hypochlorique  $\text{Cl}^1\text{O}^4$ ;
- 4° Acide chlorique  $\text{Cl}^2\text{O}^5, \text{HO}$ .
- 5° Acide perchlorique  $\text{Cl}^1\text{O}^7$ .

En nous servant des formules admises de ces acides, nous nous réservons de les examiner et de les rectifier.

L'acide chlorique étant considéré comme le point de départ de ces cinq combinaisons doit être étudié le premier.

#### ACIDE CHLORIQUE. $\text{Cl}^2\text{O}^5, \text{HO}$ .

Ou mieux,  $\text{Cl}^2\text{H}, \text{O}^6$ .

Cet acide, découvert par Gay-Lussac, possède un atome d'eau essentiel, c'est-à-dire que sa formule réelle doit être, suivant nous,  $\text{Cl}^2\text{H}, \text{O}^6$ . Lorsqu'on veut le déshydrater, il se décompose en acide hypochloreux et en oxygène.

L'acide chlorique est liquide, incolore, d'une consistance huileuse quand il est concentré, inodore et d'une saveur fortement acide; il est d'ailleurs soluble dans l'eau en toutes proportions.

C'est au moyen du chlorate de potasse que l'on prépare l'acide chlorique et toutes les autres combinaisons du chlore avec l'oxygène.

Pour obtenir l'acide chlorique, on fait dissoudre à chaud le chlorate de potasse, et dans la dissolution concentrée on verse peu à peu un excès d'acide hydrofluosilicique qui s'empare de la potasse et se précipite à l'état de gelée. La liqueur filtrée contient l'acide chlorique mélangé à l'acide hydrofluosilicique qui a été mis en excès.

Pour séparer ces deux acides, on sature la liqueur par de l'eau de

baryte qui forme avec l'acide hydrofluosilicique un sel insoluble, et avec l'acide chlorique un chlorate de baryte très-soluble. Ce dernier sel est alors traité par l'acide sulfurique qu'on verse avec précaution pour que toute la baryte soit précipitée à l'état de sulfate sans qu'il y ait d'acide sulfurique en excès. Il ne reste plus alors qu'à filtrer et concentrer la liqueur à une douce chaleur, ou sous le récipient de la machine pneumatique. Par une température dépassant un peu 40°, l'acide chlorique se décompose en acide perchlorique  $\text{Cl}^3\text{O}^7$ , qui reste dans la capsule, et en acide chloreux  $\text{Cl}^2\text{O}^3$  qui se dégage sous la forme d'un gaz jaune.

L'acide chlorique agit sur le papier de tournesol en rougissant au premier contact et détruisant ensuite la couleur.

Lorsque l'on verse un peu de cet acide sur un linge et qu'on le sèche ensuite à une douce chaleur, les parties qui ont été mouillées prennent feu et brûlent avec déflagration.

L'acide sulfureux dissous dans l'eau transforme l'acide chlorique en acide chlorhydrique et passe lui-même à l'état d'acide sulfurique.

On voit que l'acide chlorique possède des propriétés oxydantes très-énergiques et qu'il peut être comparé à l'acide azotique  $\text{AzH}^2\text{O}^6$ , ce dernier étant toutefois plus stable, et si les autres combinaisons du chlore et de l'oxygène contenaient aussi de l'hydrogène, nous n'hésiterions pas à les classer parmi les acides à double base. Quant à l'acide chlorique pris isolément, sa formule  $\text{Cl}^3\text{H}, \text{O}^6$  le range évidemment dans la classe des acides triples.

#### ACIDE PERCHLORIQUE. $\text{Cl}^3\text{O}^7$ .

Ou  $\text{Cl}^3\text{H}^3, \text{O}^8$ .

L'acide perchlorique peut être obtenu à l'état anhydre. Il est solide, cristallin, inodore, soluble dans l'eau et très-acide. Il fond à 45° et se volatilise à 140°. Chauffé, il n'est décomposé qu'au rouge vif.

L'acide perchlorique est plus stable que l'acide chlorique ; il n'est pas décomposé par l'acide sulfureux. Étendu d'eau, il dissout le zinc, le fer et le cuivre avec dégagement de gaz hydrogène. Il est évident pour nous que l'acide anhydre ne possède pas tous les éléments de l'acide liquide et concentré, dont le point fixe d'ébullition est à 200°. En ce moment il est formulé par  $\text{Cl}^3\text{H}^3\text{O}^8$  ; c'est l'acide très-con-



centré. Il possède 1.85 de densité, et c'est en le distillant avec de l'acide sulfurique concentré qu'on en décompose une partie et qu'on sublime l'autre à l'état dit anhydre.

L'acide perchlorique se prépare en distillant dans une cornue de verre une partie de chlorate de potasse avec deux parties d'acide sulfurique contenant 10 pour 100 d'eau. La température étant de 150°, on obtient de l'acide perchlorique mêlé d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; on précipite ces deux derniers acides au moyen de la baryte et de l'oxyde d'argent. L'acide perchlorique recueilli est de nouveau distillé avec de l'acide sulfurique pour le concentrer. Cette opération donne quelquefois lieu à des détonations; et doit être faite avec prudence.

#### ACIDE CHLOREUX, $\text{Cl}^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}}$ .

L'acide chloreux est un gaz d'un jaune verdâtre qui ne se liquéfie pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Son odeur rappelle celle du chlore. Sa densité est égale à 2.646. L'eau en dissout cinq à six fois son volume en prenant une couleur jaune d'or. Cette dissolution décolore le tournesol et l'indigo. Soumis à l'action des deux courants de la pile, l'acide chloreux dissous est décomposé en acide perchlorique qui se rend au pôle positif, et en chlore qui se dégage au pôle négatif.

Dans son état ordinaire, le chlore se dégage de ses combinaisons au pôle positif, et nous en concluons que dans l'acide chloreux le double atome de chlore, jouant le rôle de base, est uni à deux atomes d'éthéride et forme le composé neutre  $\text{Cl}^{\text{O}}\text{Et}^2$ , qui se rend au pôle négatif pour y perdre un atome d'éthéride et se dégager avec la composition ordinaire  $\text{Cl}^{\text{O}}\text{Et}$ .

L'acide chloreux est également décomposé par la chaleur à la température d'environ 57°, avec une légère détonation; en donnant pour trois équivalents d'acide chloreux deux atomes d'oxygène, quatre atomes de chlore et un équivalent d'acide perchlorique.

On prépare l'acide chloreux en pulvérisant ensemble trois parties d'acide arsénieux et quatre parties de chlorate de potasse, dont on forme une pâte peu consistante avec de l'eau et qu'on introduit dans un ballon avec douze parties d'acide azotique ordinaire et quatre

parties d'eau. Ce ballon étant rempli jusqu'au col, on le chauffe légèrement au bain-marie. Le gaz qui se dégage doit être desséché au moyen du chlorure de calcium, et recueilli dans des flacons secs. Il est bon de n'opérer que dans de petits ballons pour éviter le danger des explosions.

L'acide chloreux forme avec les bases des composés bien définis, mais les combinaisons s'opèrent lentement.

#### ACIDE HYPOCHLORIQUE. $\text{Cl}^2\text{O}^4$ .

On doit le considérer comme un mélange d'acide chlorique et d'acide chloreux. En effet, avec les bases, il donne un chlorate et un chlorite.

#### ACIDE HYPOCHLOREUX. $\text{Cl}^2\text{O}$ .

L'acide hypochloreux a été isolé par M. Balard. C'est un liquide d'un rouge de sang artériel, d'une odeur vive et pénétrante, qui bout à  $+ 20^\circ$  en produisant une vapeur d'un jaune orangé, et détone facilement par la chaleur.

L'acide hypochloreux gazeux est soluble dans l'eau, qui en dissout environ deux cents fois son volume, ce qui représente plus des trois quarts de son poids. Cette dissolution exerce une action très-vive sur la peau, qu'elle désorganise en la colorant en rouge-brun ; elle détruit les matières colorantes en agissant sur elles par ses deux éléments, le chlore et l'oxygène. Gay-Lussac a calculé qu'un litre de gaz acide hypochloreux, formé par un litre de chlore gazeux et un demi-litre de gaz oxygène condensés d'un tiers, avait exactement le même pouvoir décolorant que deux litres de gaz chlore ; ce qui donne au demi-litre de gaz oxygène, qu'on suppose à l'état naissant (pour nous l'état simple), un pouvoir décolorant double de celui du chlore, à volume égal.

Cette propriété décolorante de l'acide hypochloreux est mise à profit dans les arts pour le blanchiment des tissus. On l'obtient combiné à la chaux ou à la potasse à l'état d'hypochlorite avec la plus grande facilité, puisqu'il suffit de faire arriver du chlore gazeux sur un lait de chaux, ou de la potasse en dissolution, à basse température,

pour obtenir l'hypochlorite mélangé de chlorure. Avec la chaux, la réaction est représentée par l'équation suivante :



Ces hypochlorites alcalins sont souvent désignés sous le nom de chlorures décolorants ou désinfectants, parce qu'en effet ils décomposent les vapeurs ammoniacales, l'hydrogène sulfuré et d'autres gaz malsains.

Un mélange de gaz hypochloreux et de gaz hydrogène détone par l'approche d'un corps en ignition ; le soufre, le phosphore et l'arsenic font immédiatement détoner ce gaz avec apparition de chaleur et de lumière ; il y a, dans ce cas, combustion des deux éléments de l'acide hypochloreux.

Ces circonstances, que les deux éléments du composé, le chlore et l'oxygène, agissent ensemble comme matières décolorantes, et sont en même temps des corps comburants pour les éléments basiques, établissent bien la nature de cet acide et de tous ceux qui résultent de la réunion des corps oxygènes entre eux.

On prépare l'acide hypochloreux anhydre en faisant passer un courant de chlore sec sur du bi-oxyde de mercure obtenu par précipitation, et chauffé préalablement à 300°. Le chlore doit passer lentement, et le tube qui renferme l'oxyde doit être entouré d'un mélange réfrigérant pour empêcher la température de s'élever pendant la réaction ; il se forme un oxychlorure de mercure et du gaz acide hypochloreux, qu'on liquéfie en le recevant dans un tube entouré d'un mélange de glace et de sel. Pour obtenir l'acide dissous dans l'eau, on recueille simplement le gaz dans ce liquide suffisamment refroidi.

FIN DU PREMIER VOLUME.

# TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME PREMIER.

	Pages.
PRÉFACE. . . . .	1
INTRODUCTION . . . . .	5
<b>PREMIER MÉMOIRE. — Recherche des véritables corps simples pondérables et impondérables, et de leurs pro- priétés chimiques.</b>	Id.
Classification des corps simples en deux séries, d'après les affinités qu'ils manifestent sous l'action des deux courants de la pile. Con- naissance des véritables corps simples . . . . .	6
Expériences pour la démonstration des propriétés chimiques des deux électricité, et de la véritable nature des corps comburants et com- bustibles . . . . .	11
Union chimique du gaz hydrogène au gaz oxygène, comme dé- monstration du rôle des deux électricités dans la combustion et <i>Théorie chimique de la combustion.</i> . . . . .	19
Suite de la théorie chimique. — Examen des corps brûlés, des acides et des oxydes. . . . .	22
<i>Théorie de la pile.</i> . . . . .	24
Conclusion . . . . .	32
<b>DEUXIÈME MÉMOIRE. — Discussion des doctrines électro- chimiques de Davy et Berzélius.</b>	34
Théorie de l'état latent de la force de combinaison. . . . .	44
Théorie de l'état naissant des corps simples . . . . .	45
Phénomènes électriques qui se manifestent au moment de l'action chimique dans les combinaisons. . . . .	49
Théorie des phénomènes électriques qui se produisent dans les décom- positions chimiques. . . . .	51
Décomposition de l'eau par l'action de la chaleur. . . . .	53
Théorie de la revivification du mercure oxydé, par la chaleur. . . . .	54
Des différents états de la matière. . . . .	56
Théorie des actions électro-chimiques de la pile dans ses applications à la réduction des oxydes métalliques, à la galvanoplastie, la dorure galvanique, etc. . . . .	58
Considérations sur l'air atmosphérique et sur la chimie organique . .	62

**TROISIÈME MÉMOIRE. — Études sur les proportions chimiques.**

Pages.

CHAPITRE PREMIER. — Détermination des équivalents ou atomes réels des corps simples par l'examen de leurs capacités de saturation . .	65
Tableau des atomes réels des métaux déterminés en poids par la capacité de saturation en les comparant à 100 d'oxygène . . . . .	72

CHAPITRE II. — Détermination des atomes réels des corps élémentaires par les chaleurs spécifiques . . . . .	75
Tableau des chaleurs spécifiques des corps simples solides . . . . .	75
Tableau des chaleurs spécifiques des chlorures, bromures, etc . . . .	78

CHAPITRE III. — Recherches sur les causes de la proportion définie.	
— Découverte de la loi des volumes solides. . . . .	95
Recherche des volumes relatifs des atomes considérés à l'état solide, dans les composés neutres. . . . .	98
Loi des volumes solides, développements . . . . .	104
Soufre, ses deux états dans les combinaisons . . . . .	105
Sélénium, son volume. . . . .	113
Phosphore. . . . .	113
Arsenic . . . . .	115
Hydrogène. Carbone. Bore. . . . .	117
Silicium. . . . .	118
Oxygène . . . . .	119
Fluor. Chlore. . . . .	120
Iode et brome. . . . .	123
Azote. — Son volume dans les nitrates. . . . .	125
Volumes atomiques des métaux. . . . .	128

<i>Première série.</i> — Métaux dont les atomes solides, et à l'état de combinaison, possèdent 3 volumes spécifiques par proportion ou un demi-volume par atome réel. . . . .	129
— Glucinium . . . . .	Id.
— Chrome. Manganèse . . . . .	130
— Fer. . . . .	131
— Nickel. Cuivre . . . . .	132

<i>Deuxième série.</i> — Métaux qui possèdent 2 volumes spécifiques par atome réel, ou 4 volumes par proportion . . . . .	133
— Magnésium. Calcium. Zirconium . . . . .	133
— Thorium. Titane . . . . .	134
— Zinc. Molybdène . . . . .	135
— Uranium. Tungstène . . . . .	136
— Rhodium. Palladium. Argent . . . . .	137
— Or. . . . .	138
— Platine. Osmium . . . . .	139
— Iridium. Ruthenium. Sodium . . . . .	140
— Lithium . . . . .	141

	Pages.
<i>Troisième série. — Métaux qui possèdent 6 volumes par proportion et</i>	
3 volumes par atome simple . . . . .	142
— Aluminium. . . . .	Id.
— Baryum. Strontium. . . . .	144
— Étain. Tellure . . . . .	146
— Antimoine . . . . .	147
— Vanadium. Plomb. Bismuth. . . . .	148
— Tantale ou Colombium . . . . .	149
— Mercure. Potassium . . . . .	150
Volumes apparents des corps impondérables dans leurs combinaisons avec les corps pondérables. . . . .	151
Comparaison des volumes spécifiques ou atomiques obtenus par di- vers physiciens, avec ceux qui résultent de la théorie des volumes solides . . . . .	153
<i>Formule de la loi des volumes solides. . . . .</i>	157
Influence probable de la forme et du volume atomique sur les propor- tions définies. . . . .	162
Détermination des atomes par leurs volumes solides . . . . .	163
Relations de la loi des volumes solides avec l'isomorphisme. . . . .	165
Relations de la loi des volumes solides avec la loi des volumes gazeux. . . . .	167
Chaleurs spécifiques des corps considérés en volumes. . . . .	168
Contrôle des analyses par la loi des volumes solides . . . . .	Id.
Résumé du troisième mémoire . . . . .	169

## NOUVELLE ÉCOLE ÉLECTRO - CHIMIQUE.

PREMIERS PRINCIPES . . . . .	171
Distinctions des véritables corps simples . . . . .	172
Classification des corps simples en deux genres, d'après leurs affinités propres, oxiques ou basiques. . . . .	173
Poids et volumes relatifs des corps combinés. — Loi des proportions multiples. — Atomes ou équivalents réels. . . . .	175
<i>Tableau des atomes réels. . . . .</i>	182
Résumé de la théorie chimique de la nouvelle école . . . . .	185
Nomenclature électro-chimique et formules des corps composés . . . . .	187
Ordre à suivre dans l'étude des corps . . . . .	191
CORPS SIMPLES OXIQUES . . . . .	192
Corps simples impondérables oxiques et basiques, électrique et éthérée	194
FLUIDE NEUTRE ÉTHÉRÉ — Sa théorie et sa préparation . . . . .	197
ÉLECTRICITÉS STATIQUES. . . . .	202
Des attractions et des répulsions électriques entre les corps électrisés.	204
Attractions des corps électrisés sur les corps non électrisés. — For- mation d'une atmosphère électrique . . . . .	205
Antagonisme des charges d'une même électricité, dites répulsions électriques . . . . .	207

	Pages.
Distribution de l'électricité sur les corps conducteurs isolés . . . . .	212
Pouvoir des pointes . . . . .	214
Électricité par influence . . . . .	216
Électromètres et condensateurs. . . . .	219
Électrophore, l'ancien et le nouveau. . . . .	221
Machine électrique . . . . .	224
Effets des pointes dans l'induction. Théorie du paratonnerre . . . . .	227
Bouteille de Leyde. . . . .	231
<b>ÉLECTRICITÉS DYNAMIQUES.</b> . . . .	<b>235</b>
Piles à force constante . . . . .	239
Pile de Daniell . . . . .	240
Piles de Grove et de Bunzen . . . . .	241
Effets chimiques de l'électricité voltaïque. . . . .	242
<b>CORPS SIMPLES OXIQUES PONDÉRABLES.</b> . . . .	<b>246</b>
— Oxygène. — Gaz oxygène. . . . .	Id.
— Ozone. — Oxygène électrisé. . . . .	252
— Fluor. . . . .	254
— Chlore. — Gaz chlore. . . . .	255
— Brome. . . . .	257
— Iode. . . . .	258
— Azote. — Gaz azote. . . . .	259
<b>CORPS SIMPLES BASIQUES.</b> . . . .	<b>261</b>
— Éthérile. . . . .	262
<b>CORPS SIMPLES BASIQUES PONDÉRABLES.</b> . . . .	<b>265</b>
<i>Première section.</i> — Métalloïdes . . . . .	Id.
— Hydrogène. — Gaz hydrogène. . . . .	Id.
— Carbone. . . . .	269
— Bore. . . . .	273
— Phosphore. . . . .	274
— Arsenic. . . . .	276
— Soufre . . . . .	278
— Sélénium. . . . .	282
— Silicium. . . . .	283
<b>Métaux . . . . .</b>	<b>285</b>
<i>Première série.</i> — Métaux dont les atomes occupent un demi-volume à l'état solide de combinaison, et trois volumes par pro- portion. . . . .	287
— Chrome. . . . .	Id.
— Manganèse . . . . .	288
— Fer . . . . .	290
— Cobalt . . . . .	293
— Nickel . . . . .	294
— Cuivre . . . . .	293
— Potassium (métal hors série) . . . . .	298

	Pages.
<i>Deuxième série. — Métaux ayant deux volumes par atome.</i> . . . . .	302
— Sodium . . . . .	Id.
— Lithium . . . . .	304
— Magnésium . . . . .	305
— Calcium . . . . .	306
— Aluminium . . . . .	308
— Glucinium . . . . .	311
— Zirconium . . . . .	313
— Cérium. — Lanthane. — Didyme . . . . .	314
— Ittrium. — Erbium. — Terbium . . . . .	Id.
— Thorium . . . . .	315
— Titane . . . . .	316
— Zinc . . . . .	317
— Molybdène . . . . .	319
— Tungstène ou Wolframium . . . . .	321
— Uranium . . . . .	322
— Rhodium . . . . .	323
— Palladium . . . . .	324
— Ruthenium . . . . .	325
— Argent . . . . .	326
— Or . . . . .	329
— Platine . . . . .	332
— Osmium . . . . .	336
— Iridium . . . . .	338
 <i>Troisième série. — Métaux ayant trois volumes par atome.</i> . . . . .	 340
— Baryum . . . . .	Id.
— Strontium . . . . .	341
— Cadmium . . . . .	342
— Étain . . . . .	343
— Tellure . . . . .	345
— Antimoine . . . . .	347
— Vanadium . . . . .	348
— Plomb . . . . .	349
— Bismuth . . . . .	351
— Tantale ou colombium . . . . .	353
— Niobium. — Pelopium. — Ilmenium . . . . .	354
— Mercure . . . . .	Id.

### CORPS COMPOSÉS.

PREMIÈRE CLASSE. — Composés impondérables . . . . .	358
CALORIQUE . . . . .	Id.
Calorique spécifique . . . . .	360
Combinaisons du calorique . . . . .	361
Production du calorique par la réunion des deux électricités . . . . .	366
Calorique produit par les actions chimiques . . . . .	374



DE LA COMBUSTION.

Combustion des métalloïdes . . . . .	379
Calorique produit par la combustion du gaz oxygène . . . . .	381
Calorique produit par la combustion des métaux . . . . .	382
Tableau du calorique de combustion des métalloïdes et des métaux par le gaz oxygène . . . . .	384
Combustion par le fluor, le chlore, le brome et l'iode. . . . .	386
Calorique produit par la formation des sulfures, des phosphures et des arséniures . . . . .	388
Calorique produit par l'union des oxydes aux acides, ou combustion complémentaire. . . . .	389
Théorie de la production du calorique par les actions mécaniques . .	393
<b>LUMIÈRE.</b> . . . .	396
Action chimique de la lumière . . . . .	403
Fluide neutre éthéré ou fluide éther . . . . .	403

*Composés de la deuxième classe.*

Corps mixtes comburants . . . . .	405
Air atmosphérique et fluide neutre éthéré . . . . .	406
Analyse de l'air . . . . .	407
Constitution réelle de l'atmosphère terrestre. . . . .	411

*Composés de la troisième classe.*

Corps mixtes combustibles . . . . .	416
-------------------------------------	-----

COMPOSÉS PONDÉRABLES.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AUX MÉTALLOÏDES. . . . .	419
Eau. . . . .	Id.
Considérations sur la formation des oxacides . . . . .	422
Acide hydrique . . . . .	425
COMBINAISONS DU CARBONE ET DE L'OXYGÈNE. . . . .	430
Oxyde de carbone . . . . .	Id.
Acide carbonique. . . . .	431
COMBINAISONS D'OXYGÈNE, DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE formant des acides doubles et triples. . . . .	436
COMBINAISON DU BORE ET DE L'OXYGÈNE . . . . .	438
Acide borique. . . . .	Id.
COMBINAISONS DU SOUFRE ET DE L'OXYGÈNE. . . . .	459
Acide sulfureux. . . . .	440
Acide hyposulfureux . . . . .	442
ACIDES DOUBLES par la combinaison du soufre et de l'hydrogène à l'oxygène. — Acide sulfurique. . . . .	444

	Pages.
Acide dithionique ou hyposulfurique . . . . .	452
Acide trithionique . . . . .	453
Acide tétrathionique . . . . .	Id.
Acide pentathionique. . . . .	454
COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM ET DE L'OXYGÈNE. . . . .	Id.
Acide sélénieux. . . . .	455
Acide sélénique. . . . .	Id.
COMBINAISONS DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGÈNE. . . . .	457
Acide phosphorique. . . . .	Id.
Acide phosphoreux . . . . .	463
Acide hypophosphoreux. . . . .	465
Oxyde de phosphore . . . . .	Id.
COMBINAISONS DE L'ARSENIC ET DE L'OXYGÈNE. . . . .	466
Acide arsénieux. . . . .	Id.
Acide arsénique . . . . .	469
COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE. . . . .	470
Acide silicique . . . . .	471
Silice. . . . .	472
OXACIDES DOUBLES ET TRIPLES ayant à la base un corps oxique. . .	474
Combinaisons du chlore avec l'oxygène . . . . .	476
Acide chlorique . . . . .	Id.
Acide perchlorique . . . . .	477
Acide chloreux. . . . .	478
Acide hypochlorique . . . . .	479
Acide hypochloreux. . . . .	Id.

## ERRATA DU TOME PREMIER.

Pages.	Lignes.	
17	— 29	de deux pôles, <i>lisez</i> des deux pôles.
22	— 5	forme, <i>lisez</i> formé.
27	— 23	Volaston, <i>lisez</i> Wollaston.
30	— 31	Vollaston, <i>lisez</i> Wollaston.
48	— 21	$Az^2 H$ , <i>lisez</i> $Az H^2$ .
48	— 23	$Az^2 H$ , $O^6$ , <i>lisez</i> $Az H^2$ , $O^6$ .
53	— 19	de gaz, <i>lisez</i> des gaz.
69	— 30	$Az^2 H$ , $O^6$ , <i>lisez</i> $Az H^2$ , $O^6$ .
72	— 9	Glucynium, <i>lisez</i> glucinium.
89	— 24	est venne, <i>lisez</i> est venue.
102	— 4	pour multiple commun, <i>lisez</i> pour diviseur commun.
132	— 14,	17, 18, 22 et 23 nickel, <i>lisez</i> nickel.
138	— 20	électrile, <i>lisez</i> éthérile.
138	— 21	éthérile, <i>lisez</i> électrile.
141	— 18	les 36 volumes, <i>lisez</i> 24 volumes.
142	— 12	l'observation reste à faire, <i>lisez</i> L. Troost 2,02.
142	— 29	total 641,30, <i>lisez</i> total 641, 96.
180	— 35	d'explication précises, <i>lisez</i> d'explications précises.
182	— 25	mg, <i>lisez</i> Mn.
183	— 24	St, <i>lisez</i> Sr.
183	— 26	St. <i>lisez</i> Sn.
189	— 11	$SO^2 Et$ , <i>lisez</i> $SO^2 Et$ .
189	— 12	$SH O^4 Et^2$ — $P^2 H O^6 Et^3$ , <i>lisez</i> $SH$ , $O^4 Et^2$ — $P^2 H$ , $O^6 Et^3$ .
203	— 28	acides basiques, <i>lisez</i> oxydes basiques.
206	— 12	graduellemet, <i>lisez</i> graduellement.
208	— 30	électrophore, <i>lisez</i> plan d'épreuve.
221	— 30	l'endiomètre, <i>lisez</i> l'eudiomètre.
255	— 16	par l'électrile, <i>lisez</i> par l'éthérile.
270	— 21	des combinaisons qui possèdent, <i>lisez</i> combiné qui possède.
270	— 27	ou octaèdres, <i>lisez</i> en octaèdres.
276	— 34	de l'arséniate, <i>lisez</i> de l'arséniure.
284	— 33	hydrogène, <i>lisez</i> Oxygène.
322	— 20	M. Pelligot, <i>lisez</i> M. Peligot.
323	— 4	M. Pelligot, <i>lisez</i> M. Peligot.
341	— 24	du strontium, <i>lisez</i> du baryum.
364	— 7	d'eau a passé à l'état, <i>lisez</i> d'eau passé à l'état.
375	— 23	$Br^2$ , <i>lisez</i> $Br^2$ .
375	— 25	oxyque, <i>lisez</i> oxique.
376	— 1 et 25	oxyque, <i>lisez</i> oxique.
383	— 35	d'éthérile, <i>lisez</i> d'électrile.
383	— 36	d'électrile, <i>lisez</i> d'éthérile.
407	— 10	tarderont pas, <i>lisez</i> tardèrent pas.
422	— 35	$HO^2$ , <i>lisez</i> $HO^2$ .
453	— 25	et 27 barium, <i>lisez</i> baryum.
455	— 5	recourbé en V, recourbé en U.
461	— 12	$2 Na^4 O$ , $P^2 O^3$ etc., <i>lisez</i> $2 Na^4 O$ , $P^2 O^3$ etc.
463	— 21	$Ph^2 HO^4 + 2 HO$ , <i>lisez</i> $P^2 H$ , $O^4 + 2 H O$ .







1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

2. The second part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

